Struktur und Reaktivität des Systems Pd/SiO_2: Vergleichende XPS-, UPS-, LEED- und HREELS-Studien

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Bernhard Schleich
aus Heidenheim

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0039

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT DES SYSTEMS Pd/SiO_2:

VERGLEICHENDE XPS-, UPS-, LEED- UND HREELS-STUDIEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Bernhard Schleich

aus Heidenheim

1986

Tag der mündlichen Prüfung:	12. Dezember 1986
Dekan:	Prof. Dr. Dieter Mecke
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Wolfgang Göpel
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Volker Hoffmann

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung und Motivation	1
1.1 Die reine Oberfläche Si(111) mit Adsorbaten	1
1.2 Das System Si/Pd_2Si	1
1.3 Das System $Si/SiO_2/Pd$	3
2. Physikalische Grundlagen der verwendeten Meßmethoden	6
2.1 Photoemission	6
2.2 Hochaufgelöste Elektronenenergie-Verlustspektroskopie	12
2.2.1 Prinzip von HREELS	12
2.2.2 Streuung durch Dipolfelder	15
2.2.3 Der Beitrag der freien Ladungsträger zur Verlustfunktion	16
2.2.4 Der Beitrag von optischen Oberflächenphononen	18
2.2.5 Die Dämpfung der Oberflächenphononen durch metallische Schichten	20
3. Experimentelles	23
3.1 Beschreibung der verwendeten Meßapparatur	23
233.2 Präparation der Proben	28
4. Die reine und adsorbatbedeckte Si(111)-Oberfläche: Messung und Diskussion	30
4.1 Geometrische,elektronische und vibronische Struktur der Si(111)-7*7 Oberfläche	30
4.2 Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff	36
5. Das System Si/Pd_2Si Messungen und Diskussion	41
6. Messungen am System Si/natürliches Oxid/Pd	51
6.1 Messungen in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke	51
6.1.1 XPS-Ergebnisse	51
6.1.2 UPS-Ergebnisse	54
6.1.3 HREELS-Ergebnisse	55
6.2 Adsorption von CO	59
6.3 Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur	61
6.3.1 XPS-Ergebnisse	61
6.3.2 UPS-Ergebnisse	66
6.3.3 HREELS-Ergebnisse	67
6.4 Einfluß der unterschiedlichen Präparationsverfahren des natürlichen Oxids	70
6.5 Messungen in Abhängigkeit von der Zeit	75
7. Messungen am System Si/Gateoxid/Pd	80

8. Diskussion 90
8.1 Struktur und Reaktivität in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke 91
8.1.1 Resultate aus XPS-Studien 91
8.1.2 Resultate aus UPS-Studien 96
8.1.3 Resultate aus HREELS-Studien 98
8.2 Struktur und Reaktivität in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur 102
8.3 Zeitabhängigkeit der Pd-Diffusion 107
8.4 Vergleich mit dem System Si/Gateoxid/Pd 111

9. Zusammenfassung 114

10. Literaturverzeichnis 118

Anhang I: Alphabetische Liste der verwendeten Abkürzungen 123
Anhang II: Quantenmechanische Darstellung des Streuquerschnitts bei Dipolstreuung 124

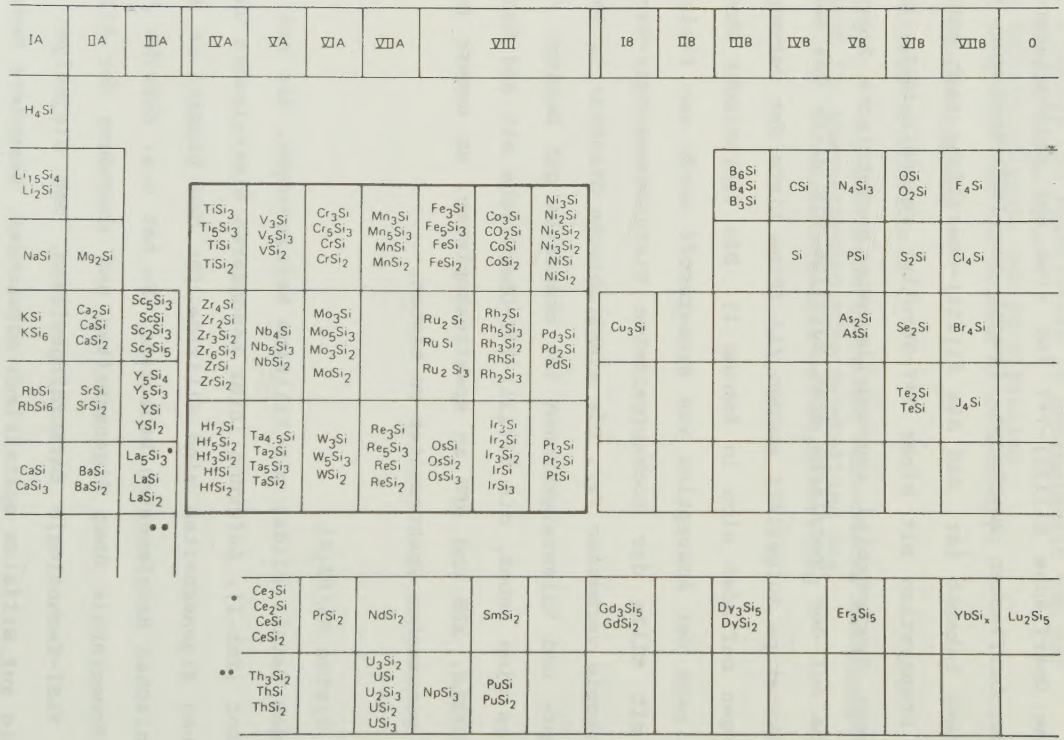
1. Einführung und Motivation

1.1 Die reine und adsorbatbedeckte Oberfläche Si(111)

Die reine Oberfläche Si(111)-7*7 ist eine der meistuntersuchten Halbleiteroberflächen überhaupt. Obwohl aus LEED-Messungen schon seit langem bekannt ist, daß die Si(111)-Oberfläche nach entsprechender Präparation mit einer 7*7-Struktur rekonstruiert, konnte die diesem Beugungsbild zugrundeliegende geometrische Anordnung der Atome auf der Oberfläche erst kürzlich mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops aufgeklärt werden /1/ (Eine Liste der verwendeten Abkürzungen befindet sich in Anhang I). Die vibronische Struktur vor und nach der Adsorption von Wasserstoff wurde von Froitzheim et.al. mit Hilfe der hochaufgelösten Elektronenenergie-Verlustspektroskopie vermessen /2/. Die elektronische Struktur im Bereich der Rumpf- und Valenzelektronen ist ebenfalls gut bekannt /3,4/, so daß es sich anbot, die Si(111)-7*7-Oberfläche mit den Methoden LEED, HREELS, XPS und UPS zu spektroskopieren, um unsere neu in Betrieb genommenen Spektrometer zu testen.

1.2 Das System Si/Pd_2Si

Fast jedes Metall bildet mit Silizium Verbindungen, die man Silizide nennt (Tab.I). Aufgrund ihrer besonderen elektrischen und mechanischen Eigenschaften sind Silizide für den Einsatz in mikroelektronischen Bauelementen bedeutend. So hat u.a. Murarka /5/ in seiner Monographie über Eigenschaften und Anwendung der Silizide in der VLSI-Technologie daraufhingewiesen, daß diejenigen Silizide, die auf Silizium epitaktisch aufwachsen, besondere Bedeutung erlangen werden. Zu diesen gehört neben $NiSi_2$ und $CoSi_2$ auch Pd_2Si. Über die mikroskopischen Eigenschaften von Pd_2Si, die durch



Tab.I Silizide der Elemente im Periodensystem (nach Murarka /5/)

moderne Oberflächenanalysen zugänglich sind, hat Rublow einen Überblick gegeben /6/, in dem auch die elektrischen Eigenschaften wie z.B. die Höhe der Schottky-Barriere vergleichend diskutiert werden. Die Besonderheit von Pd_2Si besteht darin, daß es sich beim Aufdampfen dünner Pd-Schichten ($d_{Pd} < 2$ nm) auf Si(111) bereits bei Raumtemperatur bildet /7,8/. Es entsteht dann auch nur dieses eine Silizid, während bei anderen Übergangsmetallen meist mehrere Silizide verschiedener Stöchiometrien gleichzeitig auftreten. Eine weitere Besonderheit ist die abrupte, epitaktische Grenzschicht Si/Pd_2Si, die mit hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet werden konnte /9/.
In der vorliegenden Arbeit wird die geometrische, elektronische und vibronische Struktur von dünnen Pd_2Si-Schichten auf Si(111) untersucht. Diese Messungen dienten u.a. zur Vorbereitung der Untersuchung des Systems $Si/SiO_2/Pd$.

1.3 Das System $Si/SiO_2/Pd$

Wird die Si(111)-Oberfläche durch Oxidation mit einer SiO_2-Schicht überzogen und danach Palladium aufgedampft, so entsteht eine MOS-(Metal-Oxid-Semiconductor)-Struktur. Lundström et.al. haben gezeigt /10,11/, daß diese Struktur als Gassensor für Wasserstoff verwendet werden kann: Wasserstoff dissoziiert an der Palladiumoberfläche und diffundiert zur Grenzfläche Pd/SiO_2 , wo eine Dipolschicht entsteht. Dadurch verändert sich die Kapazität dieses Kondensators, welche durch eine C/V-Messung zugänglich ist. Somit ist eine selektive Messung des Wasserstoffpartialdrucks über einen sehr großen Druckbereich (10^{-11} mbar - 1bar) möglich. Die katalytische Aktivität des Systems SiO_2/Pd bzgl. der Dissoziation von Wasserstoff wurde von Petersson et.al. /12,13/ mit Hilfe von Photoemissionsspektroskopie, Messung von Austrittsarbeitsänderun-

gen und Thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Diese Messungen wurden mit den entsprechenden C/V-Kurven verglichen. Es zeigte sich, daß die katalytische Aktivität nur von der Oberflächenkonzentration des Palladiums in der obersten Schicht abhängt und daß selbst große Änderungen der Bandstruktur der Pd-Oberfläche ohne Einfluß auf die Umsetzungsraten bleiben. Dobos et.al. /14,15/ haben gezeigt, daß durch Strukturierung des Pd-Gates auch andere Gase wie CO und CH_4 nachgewiesen werden können.

Ein zweiter Grund für das praktische Interesse am System $Si/SiO_2/Pd$ ist die Bedeutung von Palladium in der heterogenen Katalyse. Ein typischer Katalysator besteht aus einem oxidischem Träger (Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, La_2O_3, TiO_2, MgO, ...), auf welchem ein oder mehrere Edelmetalle (Pd,Pt,Rh,Ti,...) aufgebracht sind. Manche dieser Systeme zeigen im Vergleich zu den reinen Metallen bzw. Legierungen drastisch veränderte Chemisorptioneigenschaften und katalytische Aktivitäten. Die Ursache dafür scheint eine Wechselwirkung mit der oxidischen Unterlage zu sein (Strong Metal-Support Interactions, SMSI), wobei trotz großer Bemühungen noch nicht geklärt werden konnte, in welcher Weise die Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Metall und Unterlage eine Rolle spielt. Hieraus ergibt sich das Interesse, möglichst einfache Systeme grundlegend zu erforschen.

Das System SiO_2/Pd katalysiert z.B. die Reaktion von H_2 und CO zu Methanol /16/ und wurde bereits eingehend mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht /17-20/. Hicks et. al. /18/ haben in einer vergleichenden Studie der Systeme Pd/SiO_2 und Pd/La_2O_3 unterschiedliche Metall-Substrat Wechselwirkungen festgestellt. Durch die hohe Dispersion des Metalls auf einem solchen Katalysator und die Isolatoreigenschaften des Substrats ist die Untersuchung mit modernen oberflächenempfindlichen Techniken wie UPS oder

HREELS wegen der entstehenden Aufladungen schwierig oder unmöglich. Einen Ausweg bildet die Untersuchung von dünnen SiO_2-Schichten auf leitenden Substraten. Die Sandwichstruktur $Si/SiO_2/Pd$ wurde von Scott et.al. /21/ mit Helium-Rückstreuexperimenten und von Anton /22/ mit RHEED und AES untersucht. Sie fanden, daß Palladium im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen wie Pt und Ni eine hohe Mobilität in dünnen SiO_2-Schichten besitzt, so daß sich bei erhöhten Temperaturen Palladiumsilizid bilden kann. Anton argumentiert, daß die Mobilitäten von Palladium, Sauerstoff und Silizium zu einem Aufbrechen der kontinuierlichen SiO_2-Schicht führen.

Takasu et.al. /23/ haben nacheinander dünne Schichten SiO_2 und Pd auf einen massiven Kupferblock aufgedampft und mit XPS und UPS vermessen. Parallel dazu wurden $C/SiO_2/Pd/C$-Sandwichstrukturen im TEM mikroskopiert. Dabei wurde Inselwachstum von Pd auf SiO_2 festgestellt und der Einfluß der Inselgröße auf die elektronische Struktur studiert.

Für Untersuchungen an Al_2O_3-Rh-Katalysatoren benützten Dubois et.al. /24/ eine dünne Aluminium-Aufdampfschicht auf einer ebenen metallischen Unterlage. Nach der Oxidation des Al zu Al_2O_3 wurde dann unter CO-Atmosphäre Rh aufgedampft und mit HREELS, inelastischer Tunnelspektroskopie und Infrarotspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung dieser unterschiedlichen Methoden und demonstrieren die Möglichkeit, HREELS für die Untersuchung von Modellkatalysatoren anzuwenden.

In der vorliegenden Arbeit wird das System $Si/SiO_2/Pd$ eingehend mit den Methoden HREELS, XPS und UPS untersucht. Aus der vibronischen und elektronischen Struktur kann auf die geometrische Struktur dieses ternären Systems geschlossen werden, die sich bei erhöhten Temperaturen irreversibel verändert.

2. Physikalische Grundlagen der verwendeten Meßmethoden

2.1 Photoemission

Bestrahlt man eine Oberfläche mit Licht der Frequenz ν, so werden durch den äußeren Photoeffekt Elektronen ausgelöst, welche die kinetische Energie /25/

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_{Sp} \qquad (2.1)$$

besitzen (Abb.1). Wenn zunächst der einfachste Fall angenommen wird, daß während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des entstehenden N-1-Elektronensystems unverändert bleibt (Koopmann'sches Theorem), dann ist E_B ist die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper relativ zum Ferminiveau und ϕ_{Sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers.

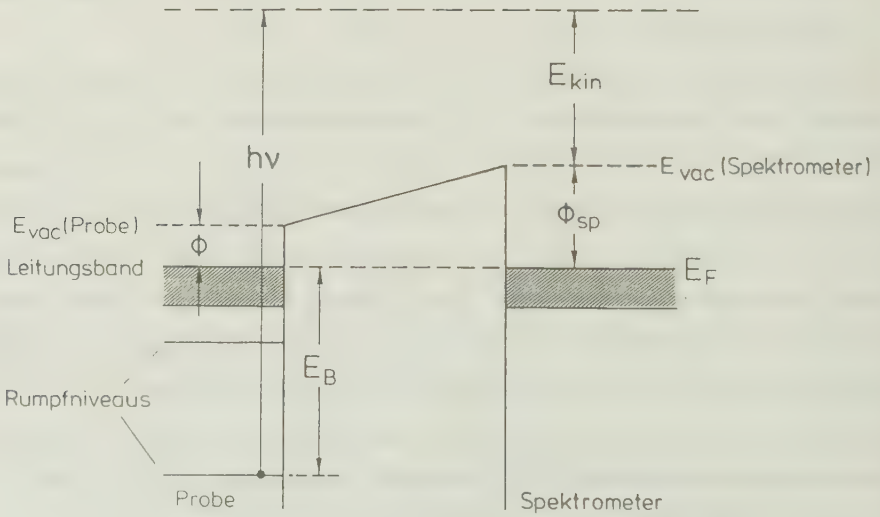


Abb.1 Energiediagramm des Photoemissionsprozesses
(nach Ertl und Küppers /25/)

Für Metalle, bei denen das Ferminiveau besetzt ist, erscheint daher E_F unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ϕ immer an derselben Stelle eines Spektrums, in der die Zahl der gemessenen Elektronen N(E) als Funktion der Bindungsenergie E_B aufgetragen wird.

Bei Halbleitern liegt das Ferminiveau in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Die schnellsten Elektronen, die noch gemessen werden können, stammen daher von dem Valenzbandmaximum VBM. Ein typisches Valenzbandspektrum eines Halbleiters ist in Abb.2 schematisch gezeigt. Die Lage des Ferminiveaus ist durch eine unabhängige Messung an einem Metall zu bestimmen. Zusätzlich muß noch eine evtl. vorhandene Bandverbiegung an der Oberfläche berücksichtigt werden, die das Spektrum an der Valenzbandkante um den Betrag $\Delta(eV_s)$ verschiebt (in Abb.2 gestrichelt gezeichnet).

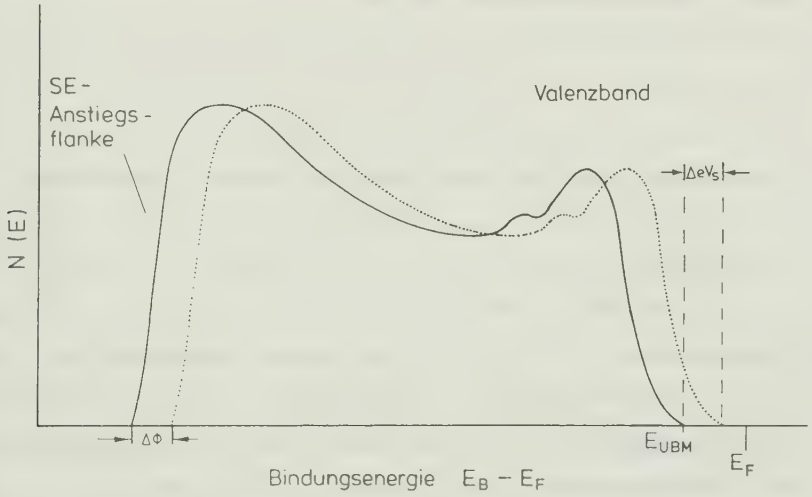


Abb.2 Valenzbandspektrum eines Halbleiters (schematisch).

Auf der anderen Seite des Spektrums (in Abb.2 links) befindet sich die Anstiegsflanke der Sekundärelektronen (SE); das sind Elektronen die gerade noch die Probe verlassen konnten ($E_{Kin} \rightarrow 0$). Die energetische Lage dieser Anstiegsflanke hängt von der Austrittsarbeit der Probe ϕ ab und kann zur Messung von Austrittsarbeitsänderungen verwendet werden /25/. Dabei muß beachtet werden, daß sich bei Halbleitern eine Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ zusammensetzt aus der Änderung der Bandverbiegung $\Delta(eV_s)$, der Änderung der Elektronenaffinität $\Delta\chi$ und der Änderung der Fermienergie E_F im Volumen relativ zur Leitungsbandkante E_C $\Delta(E_C - E_F)$ /27/ :

$$\Delta\phi = -\Delta(eV_s) + \Delta\chi + \Delta(E_C - E_F)$$

In der Photoelektronenspektroskopie unterscheidet man je nach Energie der anregenden Strahlung zwischen

UPS : Ultraviolet-Photoelectron-Spectroscopy

$h\nu < 100eV$

XPS : X-Ray Photoelectron-Spectroscopy

(auch ESCA genannt: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

$h\nu > 100eV$

Für die Spektroskopie im Bereich der Valenzelektronen bietet sich eine Untersuchung mit UPS an, da der Wirkungsquerschnitt von UV-Licht für die Photoionisation im Valenzband wesentlich größer ist als der von Röntgenlicht. Außerdem läßt sich durch entsprechende Wahl der Anregungsenergie eine äußerst oberflächenempfindliche Messung durchführen, da die Austrittstiefe der Elektronen bei ungefähr 50 eV ein Minimum von ca 0,4 nm besitzt /26/.

Zur Bestimmung der Rumpfniveaulinien benötigt man höhere Photonenenergien. Da die energetische Lage der Rumpfniveaus charakteri-

stisch für die verschiedenen Elemente ist, kann mit XPS eine Elementanalyse der Oberfläche vorgenommen werden.

Außer den Rumpfniveaulinien tauchen in einem typischen XPS-Spektrum noch eine Reihe von anderen Peaks wie z.B. Augerlinien, Shake-up und Shake-off-linien, Energieverlustpeaks, z.B. als Folge von Plasmonenanregung, oder Aufspaltung von Peaks durch Spin-Bahn-Kopplung auf /27/, die einerseits die Analyse erschweren, aus denen anderseits aber weitere Informationen über die Oberfläche gewonnen werden können.

Im Folgenden soll darauf eingegangen werden, von welchen Faktoren die energetische Lage der Rumpfniveaus in einem XPS-Spektrum abhängt, da diese für die Untersuchung des Systems $Si/SiO_2/Pd$ von besonderer Bedeutung sind.

1. Auftreten von Relaxationseffekten

Das in Gl.2.1 angenommene Koopmann'sche Theorem ist nicht exakt anwendbar, da die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen von Relaxationseffekten beeinflußt wird. Die nach schneller Photoemission verbliebenen N-1 Elektronen des ionisierten Atoms befinden sich zunächst in einem angeregten Zustand. Um ihre Gesamtenergie zu minimieren, relaxieren sie um die Energie ΔE_r^{int} (intraatomare Relaxation). Diese Relaxationsenergie kann bei genügend langsamer Locherzeugung (adiabatische Näherung) dem Photoelektron mitgegeben werden, wodurch sich die gemessene effektive Bindungsenergie um den Wert ΔE_r^{int} erniedrigt. Außerdem wirkt das erzeugte Loch als positive Ladung, welche Elektronen anderer Atome anzieht (extraatomare Relaxation). Diese Abschirmung bewirkt eine Erniedrigung der Gesamtenergie des Systems um den Betrag ΔE_r^{ext}, die sich in der kinetischen Energie des Photoelektrons zeigt /27/.

2. Chemische Verschiebung und Madelungpotential

Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen wird sowohl von der effektiven Ladung des betrachteten Atoms als auch von den Ladungen der Nachbaratome beeinflußt. In einem einfachen Modell /28/ wird das Atom i als Kugelschale mit Radius r_v betrachtet, auf der die gesamte Ladung q_i der Valenzelektronen verteilt ist. Das Potential innerhalb der Kugelschale ist dann proportional zu q_i/r_v und beeinflußt somit auch das Potential am Ort der inneren Elektronen. Dies führt zu einer chemischen Verschiebung der effektiven Bindungsenergie ΔE^{chem}. Das elektrische Potential, welches durch die Ladungen q_j der benachbarten Atome am Ort i hervorgerufen wird, kann als Summe dargestellt werden: $V_i = \sum_j q_j/4\pi\epsilon_o r_{ij}$. Wegen seiner Ähnlichkeit mit dem Gitterpotential in einem Kristall nennt man diesen Beitrag auch Madelung-Term $\Delta E^{Mad} = eV_i$. Er führt ebenfalls zu einer energetischen Verschiebung der effektiven Bindungsenergie des betrachteten Atoms i und ist keinesfalls zu vernachlässigen: Ändert sich die Ladung der Valenzelektronen (z.B. durch Oxidation), so wird diese Ladung nicht ins Unendliche gebracht, sondern zu den benachbarten Atomen. Damit ändert sich aber der Madelung-Term, welcher u.U den ersten Term vollständig kompensieren kann.

Die unter 1. und 2. geschilderten Effekte führen zu einer Verschiebung der Bindungsenergie E_B des betrachteten Rumpfniveaus, so daß sich die gemessene effektive Bindungsenergie E_B^{eff} als

$$E_B^{eff} = E_B + \Delta E_r^{int} + \Delta E_r^{ext} + \Delta E^{chem} + \Delta E^{Mad}$$

schreiben läßt. Im allgemeinen müssen alle Zusatzterme bei jeder Messung berücksichtigt werden. Trotzdem gelingt es sehr häufig, die energetischen Verschiebungen der Rumpfniveaus formal durch den Transfer von Ladung von einem zum nachsten Atom zu erklären. Dabei

ist der Begriff der Pauling-Ladung q_p hilfreich /29/: Der Wert der Partialladung q_p ist gleich null, wenn dem Zentralatom effektiv die gleiche Zahl von Elektronen zugeordnet werden kann wie dem freien Atom. Abweichungen von diesem Zustand lassen sich durch

$$q_p(A) = Q + \sum_i I_{AB(i)}$$

mit $$I_{AB(i)} = 1 - \exp(-0{,}25 \, (X_A - X_{B(i)})^2)$$

und $$X_A - X_B = 0{,}18 \left(D(A\text{-}B) - \left(D(A\text{-}A) \cdot (B\text{-}B) \right)^{1/2} \right)^{1/2}$$

beschreiben. Darin sind X_A und $X_{B(i)}$ die Elektronegativitäten des Zentralatoms A bzw. der benachbarten Atome B(i) und $I_{AB(i)}$ der Ionencharakter der Einzelbindung von Atom A und Nachbaratom B(i). Q ist die formal dem Zentralatom zugeordnete Ladung. Die Differenz der Elektronegativitäten $(X_A\text{-}X_B)$ ist nach Pauling /29/ über die Mittel der Bindungsenergien D der entsprechenden Atome definiert. Die Normierung erfolgt über $X_F = 4{,}0$. Die Pauling'sche Ladung q_p beschreibt also die Ionizität von chemischen Bindungen auf einer kontinuierlichen Skala, wie dies in Abb.3 anhand des C-1s-Niveaus in verschiedenen kleinen Molekülen gezeigt ist.

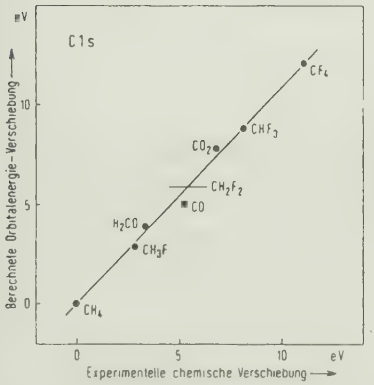


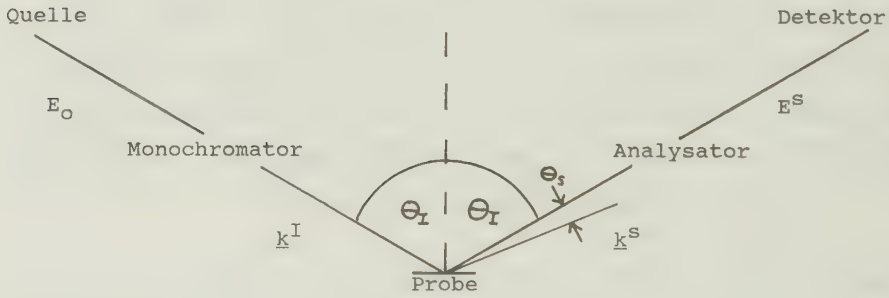
Abb.3 Korrelation zwischen berechneten Orbitalenergie-Verschiebungen für das C-1s-Niveau in einigen kleinen Molekülen und der experimentell bestimmten Verschiebung (nach Nordling /28/)

2.2 Hochaufgelöste Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (HREELS)

2.2.1 Prinzip von HREELS

Für die Untersuchung von Schwingungen der Atome in oder auf einer Oberfläche gibt es inzwischen eine ganze Reihe von erprobten Techniken, die kürzlich von u.a. Ibach /30/ zusammenfassend vorgestellt und diskutiert wurden.

Bei der hochaufgelösten Elektronenenergie-Verlustspektroskopie werden monochromatische Elektronen (E_o=1...10 eV, Linienbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) ΔE_o = 2...20 meV) an einer Festkörperoberfläche gestreut und anschließend bezüglich ihrer Energie $E_o \pm \hbar\omega$ (Energie-Verlust bzw. -Gewinn $\hbar\omega$ < 1 eV) in folgender Anordnung analysiert:



Für das einfallende Elektron mit Impuls $\hbar\underline{k}^I$ und Energie $E_o(\underline{k}^I)$ gilt der Energie- und Impulserhaltungssatz /31/:

$$E^s(\underline{k}^s) = E_o(\underline{k}^I) - \hbar\omega \qquad (2.2)$$

$$\underline{k}^s_{\parallel} = \underline{k}^I_{\parallel} - \underline{Q}_{\parallel} \pm \underline{G}_{\parallel} \qquad (2.3)$$

$E^S(\underline{k}^S)$ ist die Energie des reflektierten Elektrons mit Impuls $\hbar\underline{k}^S$. Bei der Streuung wird die Energie $\hbar\omega$ von dem Elektron auf den Festkörper übertragen. Der Impulserhaltungssatz gilt dabei nur für die Komponente parallel zur Oberfläche (in Gl.2.3 durch $\underline{k}_{\parallel}$ hervorgehoben), da senkrecht zur Oberfläche keine Periodizität besteht. In Gl. 2.3. ist also $\underline{Q}_{\parallel}$ der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche und $\underline{G}_{\parallel}$ ein reziproker Gittervektor der Oberflächeneinheitszelle. Die Messung erfolgt im ΔE=const.-Mode, wobei die Größen $\underline{k}^I$, E_o und Θ_I konstantgehalten werden und E^S variiert wird.

Im Folgenden sollen noch einige einfache Abschätzungen gemacht werden, die die Natur des Streumechanismus anschaulich beschreiben /32/. In Abb.4 ist ein adsobiertes Molekül (z.B. CO) auf einer Oberfläche gezeigt, und zwar in a.) mit seinem Dipolmoment $\underline{p}$ senkrecht und in b.) waagrecht zur Oberfläche.

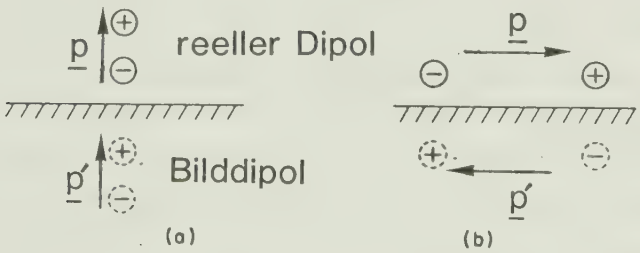


Abb.4 Schematische Darstellung eines adsorbierten Moleküls auf einer Oberfläche mit (a) einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche und (b) parallel zur Oberfläche (nach Ibach und Mills /32/)

Im Fall a.) erzeugt der Dipol $\underline{p}$ einen Bilddipol $\underline{p}'$ im Substrat. $\underline{p}$ und $\underline{p}'$ haben die gleiche Richtung, folglich wird ein ankommendes Elektron den Gesamtdipol $2\underline{p}$ sehen. Liegt das Molekül jedoch flach auf der Oberfläche, so entsteht ein antiparalleler Bilddipol, so daß der Gesamtdipol null wird und folglich auch keine Dipolstreuung auftreten kann. Die Quantenmechanik liefert die exakte Beschreibung dieser Auswahlregel /32/.

Die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen läßt sich folgendermaßen abschätzen /31/ :Das Potential eines Dipols $\underline{p}$ auf einer Metalloberfläche kann durch eine Linearkombination von 2-dimensionalen Wellen beschrieben werden:

$$V(r) \sim p\, e^{-i\omega t} \int d^2Q/\pi\; e^{iQ_{\parallel} r_{\parallel}} \cdot e^{-Q_{\parallel} z} + \text{const.}$$

Dabei ist $\underline{r}_{\parallel}$ die Projektion des Ortsvektors $\underline{r}$ auf die Oberfläche und z die Koordinate senkrecht zur Oberfläche. Die Dämpfung des Feldes erfolgt also (wie es die Laplacegleichung fordert) mit $e^{-Q_{\parallel} z}$. Das Feld hat daher ungefähr die Ausdehnung $L(Q_{\parallel}) = 1/Q_{\parallel}$. Weiterhin gilt für Kleinwinkelstreuung $Q_{\parallel} = k^I \cdot \Theta_s$, wobei Θ_s die Abweichung der gestreuten Elektronen von der Spiegelrichtung bedeutet. Dann folgt für die Breite der Winkelverteilung um die Spiegelrichtung /32/

$$\Theta_s = h\omega_o / 2E_I ,$$

wobei sich der Faktor 2 aus einer genauen quantenmechanischen Rechnung ergibt.

Bei den üblichen experimentellen Bedingungen $h\omega_o \ll E_I$ bedeutet dies, daß die gestreuten Elektronen sehr eng um die Spiegelrichtung verteilt sein werden. Bei großen Ablenkwinkeln (große Werte von $Q_{\parallel}$) gilt dies nicht mehr. Dann verläßt man den Bereich der Dipolstreuung.

Zum Schluß dieses Abschnittes sollen noch einige Zahlenwerte eingesetzt werden: Für einen typischen Verlust von 124 meV (1000 cm^{-1}) bei einer Primärenergie von 5 eV folgt

$$\Theta_s = h\omega_o / 2E_I \approx 0{,}0124 \text{ rad} = 0{,}71^o$$

Die Wechselwirkung mit der Oberfläche erfolgt dann bei der mittleren Entfernung $L(Q_{\parallel})$, wobei

$$L(Q_{\parallel}) = 1/Q_{\parallel} = 1/(k_I \cdot \Theta_s) = 1/k_I \cdot 2E_I/h\omega_o \approx 7 \text{ nm}$$

Ebenso läßt sich argumentieren, daß das ankommende Elektron bis in die Tiefe $L(Q_{\parallel})$ in den Kristall "hineinschaut". $Q_{\parallel}$ liefert uns also auch einen Wert für die Informationstiefe bei HREELS.

2.2.2 Streuung durch Dipolfelder

Bei der inelastischen Streuung von langsamen Elektronen an einer Festkörperoberfläche kann man im wesentlichen zwischen zwei Streumechanismen unterscheiden:

(1) Die Elektronen wechselwirken mit einem räumlich ausgedehntem Dipolfeld der Oberfläche (Dipolstreuung)

(2) Die Elektronen werden von den lokalisierten Atompotentialen der Oberflächenatome gestreut (Impaktstreuung).

In den allermeisten Fällen, so auch bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimenten, kann Dipolstreuung gemäß der dielektrischen Theorie angenommen werden, welche im Folgenden kurz vorgestellt wird:

Die dielektrische Konstante ε eines Festkörpers /33/

$$\varepsilon(Q,\omega) = \varepsilon_1(Q,\omega) + i\varepsilon_2(Q,\omega)$$

ist eine Funktion des Wellenvektors Q und der Frequenz ω. Nähert sich ein Elektron mit seinem Coulombfeld einer Oberfläche, so tritt eine Wechselwirkung mit dem Elektronengas der Oberfläche über langreichweitige Dipolfelder ein. Der Energieübertrag von den einfallenden Elektronen auf den Festkörper wird durch die Dämpfung

des elektrischen Feldes $\underline{E}$ des Elektrons im Festkörper beschrieben. Für eine Fourierkomponente von Frequenz ω und Wellenvektor Q ist dieser Energieübertrag nach der klassischen Elektrodynamik /33/ proportional zu $|\underline{E}(\omega,Q)|^2$. Andererseits ist die Dämpfung des Feldes proportional zu $\varepsilon_2(\omega,Q)$. Da im Innern eines dielektischen Mediums die Amplitude des Feldes mit $1/\varepsilon$, die Intensität jedoch mit $1/|\varepsilon|^2$ abgeschirmt wird, erhalten wir für einen Energieverlust insgesamt /31/

$$W_{bulk}(\omega,Q) \sim \varepsilon_2/|\varepsilon|^2 = -\mathrm{Im}(1/\varepsilon) = \varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$$

Findet eine Reflexion an einem unendlich ausgedehntem Halbraum statt, so ist die Abschirmung proportional zu $1/(\varepsilon+1)$:

$$W_{surface}(\omega,Q) \sim \varepsilon_2/(\varepsilon+1)^2 = -\mathrm{Im}(1/(\varepsilon+1)) = \varepsilon_2/((\varepsilon_1+1)^2 + \varepsilon_2^2)$$

Die Volumenverlustfunktion $-\mathrm{Im}(1/\varepsilon)$ und die Oberflächenverlustfunktion $-\mathrm{Im}(1/(\varepsilon+1))$ beinhalten die gesamte Information über das dielektrische Verhalten des Systems. Eine exakte Beschreibung des Streuprozesses ist jedoch nur im Rahmen der Quantentheorie möglich. Der wichtigste Ansatz dazu wird im Anhang II diskutiert.

2.2.3 Der Beitrag der freien Ladungsträger zur Verlustfunktion

Bei der Untersuchung von Halbleitern mit HREELS findet man experimentell oft eine starke Verbreiterung des elastischen Peaks (siehe z.B. Kap 4.1 für den Fall der Si(111)-7*7 - Oberfläche). Auf ihre Ursache soll im Folgenden kurz eingegangen werden /32/.

Die dielektrische Funktion eines dotierten Halbleiters oder eines Metalls läßt sich durch

$$\varepsilon_b(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + (i/\tau(\omega))}$$

beschreiben. Dabei beschreibt die reelle Größe ε_{∞} den Beitrag der Interbandübergänge und der 2.Term den Beitrag der freien Ladungsträger, den sogenannten Drude-Term; $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m^*$ (m^*:eff.Masse) ist die Plasmafrequenz der Ladungsträger und $\tau(\omega)$ die Relaxationszeit.

Für die Verlustfunktion ergibt sich dann /32/

$$\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{1+\varepsilon_b(\omega)}\right) = \frac{\omega_{sp}^2}{(1+\varepsilon_{oo})\,\tau(\omega)} \left((\omega_{sp}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2(\omega)\right)^{-1}$$

$\omega_{sp} = \omega_p/(1+\varepsilon_{oo})^{1/2}$ ist die Frequenz der Oberflächenplasmonen an der Kristall-Vakuum Grenzfläche. Diese Gleichung beschreibt also die inelastische Streuung von Elektronen durch Oberflächenplasmonen. Wie man sieht, liegt das Maximum des Verlustpeaks bei der Frequenz ω_{sp}, falls $\tau(\omega)$ hinreichend lang ist. Da Metalle eine Plasmafrequenz von 10-15 eV besitzen, sieht man im HREEL-Spektrum (Energieverluste < 1 eV) von dieser Verlustfunktion praktisch nichts.

Bei Halbleitern dagegen liegt die Plasmafrequenz ω_p wegen der um viele Größenordnungen kleineren Ladungsträgerkonzentration n_v im Infrarot. Andererseits ist die Gleichstrombeweglichkeit $\mu = e\cdot\tau(0)/m^*$ um bis zu zwei Zehnerpotenzen größer als in Metallen, da die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer ist und die effektive Masse kleiner. Insgesamt ergibt sich also ein völlig anderes Bild als bei Metallen. Da die Verlustfunktion ihr Maximum ungefähr bei der Oberflächenplasmonfrequenz ω_{sp} hat und diese im Infraroten liegt (also in demselben Energiebereich wie ein HREEL-Spektrum), findet eine Verbreiterung der Energieverteilung der gestreuten Elektronen statt. Diese Verbreiterung ist abhängig von der Anzahl der freien Ladungsträger und damit von der Dotierung.

Ibach und Mills /32/ haben die Verlustfunktion für Silizium in Abhängigkeit von der Dotierung berechnet. Für einen Elektronenstrahl mit E_o=5 eV und ΔE=5 meV ergab sich nach der Reflexion an einer Siliziumprobe mit n=3 10^{16} $1/cm^3$ eine Verbreiterung des elastischen Peaks um den Faktor 2.

2.2.4 Der Beitrag von optischen Oberflächenphononen

Bei der Streuung von Elektronen an einem ionischem Kristall, in dem Zentren positiver und negativer Ladung vorliegen, findet man mindestens ein optisches Oberflächenphonon. Seine Frequenz ω_s liegt zwischen der des transversal-optischen Phonons im Volumen mit Frequenz ω_{TO} und der des longitudinalem Volumenphonons mit Frequenz ω_{LO} /32/.

Die dielektrische Funktion für ein kubisches Material mit nur einem infrarotaktivem transversal-optischen Phonon lautet /32/

$$\varepsilon_b(\omega) = \varepsilon_{oo} + \frac{4\pi n_{(v)} e^{*2}}{\mu_r} \cdot \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\cdot\omega\cdot\gamma(\omega)}$$

Dabei ist $n_{(v)}$ die Anzahl der Einheitszellen pro Einheitsvolumen, e^* die effektive Ladung und μ_r die reduzierte Masse der Einheitszelle.

Die statische Dielektrizitätskonstante des Materials sei

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{oo} + \frac{4\pi n e^2}{\mu_r \omega_{TO}^2}$$

Dann hat die Verlustfunktion $Im(-1/(1+\varepsilon_b(\omega))$ einen Peak bei der Frequenz (die Dämpfungskonstante $\gamma(\omega)$ sei klein)

$$\omega_s = \omega_{TO} \left(\frac{\varepsilon(0)+1}{\varepsilon_\infty + 1} \right)^{1/2}$$

Die Frequenz der Oberflächenwelle ist also im wesentlichen durch die Bedingung $\varepsilon_\infty = -1$ bestimmt. Dies wurde durch Messungen von Ibach /34/ am ZnO bestätigt. Außerdem konnte theoretisch und experimentell gezeigt werden, daß bei Ein-Phononen-Prozessen das Verhältnis der Streuung mit Energiegewinn zu der mit Energieverlust proportional zu dem Boltzmann-Faktor $\exp(-\hbar\omega/k_bT)$ ist. Einen anderen Zugang zu der Berechnung von Oberflächenphononen bietet die dynamische Gittertheorie von Born und Huang /35/. Man stellt zwei dynamische Gleichungen für die beiden Untergitter auf. Ihre Lösungen sind Oberflächenphononen, die man Fuchs-Kliewer-Phononen nennt /36/. Sie werden von einem langreichweitigem elektrischen Feld

$$\underline{E} = \underline{E}_o \exp(i(Q_\parallel \underline{r}_\parallel - \omega t)) \exp(-Q_\parallel |z|)$$

begleitet. Es hat dieselbe z-Abhängigkeit wie das Potential, welches in Kap. 2.2.1 zur Entwicklung der ebenen Wellen eines Dipols auf einer Metalloberfläche verwendet wurde. Das Feld eines Oberflächenphonons besitzt also eine Ausdehnung ins Vakuum von der Größe $1/Q_\parallel$ ebenso wie eine Eindringtiefe in den Kristall von $1/Q_\parallel$. Dies erklärt die starke Kopplung der einfallenden Elektronen mit diesen Moden und damit die beobachteten großen Verlustintensitäten.

Beide Betrachtungsweisen liefern die gleichen Ergebnisse, gehen jedoch von unterschiedlichen physikalischen Vorstellungen aus: die eine untersucht die Pole der Verlustfunktionen, wobei die klassische elektromagnetische Theorie verwendet wird. Die andere

benützt den gitterdynamischen Ansatz und nennt die Moden Fuchs-Kliewer-Phononen.

2.2.5 Dämpfung der Oberflächenphononen durch metallische Schichten

Versieht man ein Substrat, welches im HREEL-Spektrum optische Oberflächenphononen zeigt, mit einer dünnen metallischen Schicht, so nimmt die Intensität dieser Verluste mit zunehmender Schichtdicke ab. Dies wurde zuerst von Dubois et.al. am System GaAs(100)/Ag gezeigt /37/. Die von ihnen vorgestellte theoretische Beschreibung des genannten Effektes kann im Prinzip auf ähnliche Systeme übertragen werden, insbesondere auch auf das System SiO_2/Pd (siehe Kap.8). Daher werden im folgenden die Grundzüge dieser Theorie am Beispiel GaAs/Ag dargestellt.

Wieder kommt im Rahmen der dielektrischen Theorie ein 2-Schichten-Modell zur Anwendung (siehe auch Anhang II): Das Substrat besteht aus GaAs(100) mit der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon^B(\omega) = \varepsilon_\infty{}^B + \frac{(\varepsilon_o{}^B - \varepsilon_\infty{}^B)\omega_{TO}{}^2}{\omega_{TO}{}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}$$

Dabei bedeutet ω_{TO} die Frequenz der transversal-optischen Phononen im Volumen des GaAs und Γ die Dämpfungskonstante. Der dünne Silberfilm hat die Dielektizitätskonstante

$$\varepsilon^s(\omega) = \varepsilon_\infty{}^s - \frac{\omega_p{}^2}{\omega(\omega - i\gamma)}$$

mit der Plasmafrequenz der Leitungselektronen ω_p und der Dämpfungskonstante γ. Dieser gleichmäßige, geschlossene dünne Film besitzt, wenn er im Vakuum isoliert aufgehängt gedacht ist, eben-

falls zwei eigene Oberflächenmoden, von denen hier nur der niederfrequente eine Rolle spielt.

Das entstehende System kann beschrieben werden durch die Überlagerung der Moden des Substrats mit denen des isolierten Films. Die Dispersionsrelation lautet dann

$$\omega_{\pm}(Q_{\parallel}) = 1/2\ (\omega_s^2 + \omega^2(Q_{\parallel})) \pm 1/2 \left((\omega_s^2 - \omega^2(Q_{\parallel}))^2 + 4(\omega_s^2 - \omega_{TO}^2)\omega^2(Q_{\parallel})\right)^{1/2} .$$

Dabei ist ω_s die Frequenz des transversal-optischen Oberflächenphonons einer GaAs/Vakuum-Grenzfläche und $\omega(Q_{\parallel})$ die Dispersionsrelation des niederfrequenten Oberflächenphonons von Leitungselektronen in einem dünnen Metallfilm auf dem Substrat. In dieser Dispersionsrelation sei der Schnittpunkt mit der Frequenz des Oberflächenphonons von GaAs mit Q_o bezeichnet. Es zeigt sich nämlich, daß der maximal vom Spektrometer noch erfaßte Wellenvektor Q_c zum entscheidenden Parameter bei der Charakterisierung der Dämpfung wird. Setzt man voraus, daß ω_s und ω_{TO} sehr nah beieinanderliegen (dies ist beim GaAs erfüllt), so lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

(1) Wenn $Q_c < Q_o$, so entsteht das Phonon bei ω_s durch Streuung an dem ω_+ - Zweig. Diese Moden erzeugen ein elektrisches Feld, welches in seiner Stärke vergleichbar ist mit dem der GaAs-Oberfläche. Daher erscheint das optische Phonon im HREEL-Spektrum mit der Intensität der reinen Oberfläche.

(2) Wenn $Q_c >> Q_o$, so haben fast alle Elektronen, die vom Spektrometer erfaßt werden, einen Wellenvektortransfer erlitten, der sehr groß gegenüber Q_o ist. In diesem Gebiet des Phasenraumes existieren jedoch keine Moden in der Nähe von ω_s, die ein makroskopi-

sches Feld erzeugen könnten. Daher finden wir im HREEL-Spektrum keinen Verlust.

Dubois et.al. /37/ definieren daher eine kritische Filmdicke d_c durch die Gleichsetzung von Q_o und Q_c . Sie erhalten

$$d_c = 1/Q_c \cdot (\omega_{TO}/\omega_p)^2 \cdot (1 + \varepsilon_o^B) \qquad (2.4)$$

Dabei ist ε_o^B die statische Dielektrizitätskonstante von GaAs. Falls $d >> d_c$, so ist das Phonon durch den Silberfilm völlig unterdrückt. Falls $d < d_c$, so ist es kaum gedämpft.

Für das System GaAs/Ag ergeben sich folgende Werte

$$\hbar\omega_{TO} = 33 \text{ meV}$$

$$\hbar\omega_p = 3{,}5 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_o^B = 13$$

Verwendet man ein Spektrometer mit $Q_c = 10^6 \text{ cm}^{-1}$, so findet man

$$d_c = 0{,}01 \text{ nm} .$$

Daher müßte eine Monolage Silber auf GaAs genügen, um den größten Teil der Verlustintensität zu dämpfen. Dies wurde auch beobachtet: Nach dem Aufdampfen von 0,34 nm Ag war das Phonon völlig aus dem Spektrum verschwunden. Ein ähnliches Verhalten wurde inzwischen auch bei anderen Systemen gefunden, so z.B beim TiO_2 /38/.

3.Experimentelles

3.1 Beschreibung der verwendeten Meßapparatur

Alle Experimente wurden in einer UHV-Apparatur durchgeführt (Firma Leybold-Heraeus, Abb.5). Wie das zugehörige Schema (Abb.6) verdeutlicht, besteht die Apparatur aus drei Kammern, wobei die beiden kleineren (Hochdruckzelle und Präparationskammer, in Abb.5 und 6 links im Bild) von der größeren (Analysenkammer, rechts) mit Hilfe eines Ventils vakuummäßig abgetrennt werden können. Diese beiden Teile werden von zwei separaten Pumpsystemen evakuiert, welche aus Turbomolekular- und Ionengetterpumpen Kühlfallen sowie den entsprechenden Vorpumpen bestehen. Damit wird in Präparations- und Analysenkammer ein ölfreies Vakuum von $p < 10^{-10}$ mbar erreicht.

Die Proben wurden auf standardisierte Böckchen montiert, die aus Titan und Tantal gefertigt sind (Abb.7). Der Transfer der Probenböckchen ins UHV erfolgt mit Hilfe des differentiell gepumpten Probenstabes über eine Schleuse (in Abb.5 und 6 links gezeigt). Nach Öffnen des Ventils (Bildmitte) kann die Probe in die Analysenkammer gefahren werden (Meßposition für XPS und UPS). Hier erfolgt ggfs. ein Transfer des Probenböckchens auf den Probenmanipulator, mit dem zusätzlich die Meßpositionen für LEED und HREELS erreicht werden können. Die Proben sind auf Probenstab und Manipulator heiz- und kühlbar (100 K $\leq$ T $\leq$ 2000 K). In der Analysenkammer befindet sich auch ein Drehkarussel, auf dem mehrere Proben im UHV gelagert werden können.

Als Elektronenspektrometer für XPS und UPS wird ein 180^{o} - Halbkugelanaysator (EA-11, Firma Leybold-Heraeus) verwendet, der in

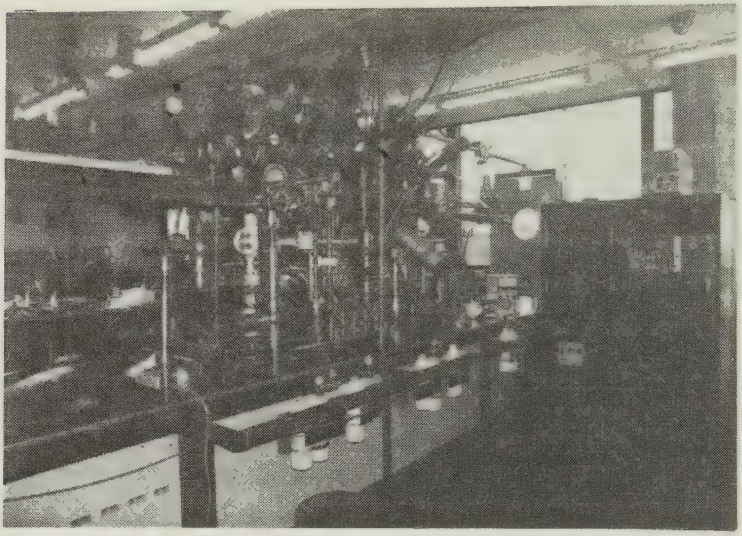


Abb.5 Gesamtansicht der UHV-Apparatur

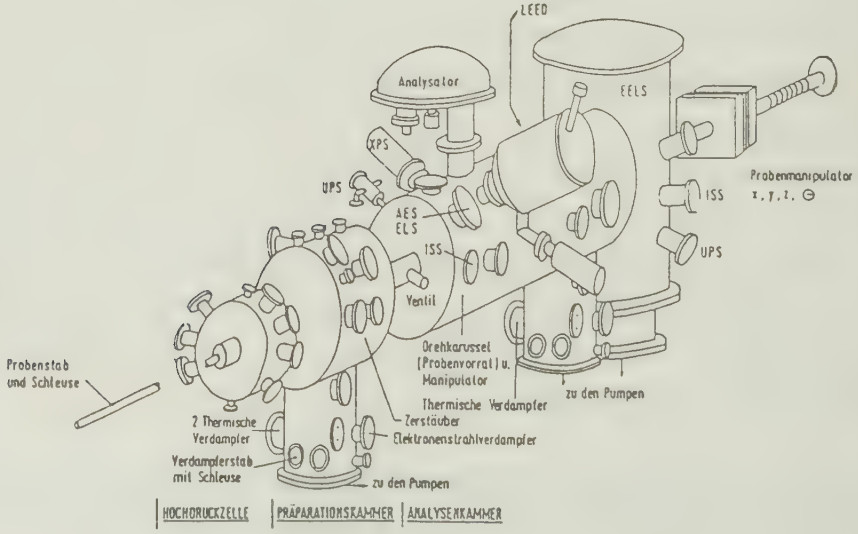


Abb.6 Schema der UHV-Apparatur. Die Perspektive der Zeichnung ist dieselbe wie in der Photographie der Abb.5.

Abb.6 (Mitte oben) eingezeichnet ist. Er kann sowohl im $\Delta E/E$ = const.-Mode (konstante Verzögerung) als auch im ΔE = const.-Mode (konstante Passenergie) betrieben werden.

Für UPS steht als Anregungsquelle eine Gasentladungslampe zur Verfügung, die bei den hier vorgestellten Untersuchungen mit Helium betrieben wurde. Da die Linienbreite der He-I-Strahlung nur etwa 3 meV beträgt, wird bei UPS die Auflösung des Spektrums durch die Auflösung des Spektrometers und die Energiebreite der untersuchten Niveaus bestimmt. In einem Gasphasenspektrum von Argon, angeregt mit He-I-Strahlung, wurde eine Linienbreite von 45 meV gemessen (Passenergie E = 2,5 eV).

Für XPS wird eine Röntgenquelle verwendet, die mit einer Doppelanode ausgerüstet ist. Daher stehen zwei Anregungslinien zur Verfügung (Mg-K_α,E_o = 1253,6 eV und Al-K_α,E_o = 1486,6 eV), womit z.B. die Unterscheidung von Augerlinien und Rumpfniveaulinien ermöglicht wird. Die maximale Anregungsleistung beträgt bei der Mg-Anode 300 W und bei der Al-Anode 500 W.

Außerdem befindet sich an dieser Meßpostion u.a. eine Elektronenquelle (E_o = 0...5 keV), die z.B. für die Augerelektronenspektroskopie eingesetzt wird. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nur ganz am Anfang zur Reinheitskontrolle der verwendeten Materialien benützt.

An der zweiten Meßposition befindet sich eine 3-Gitter LEED-Optik der Firma Vacuum Generators. Der Einblick auf das entstehende Beugungsbild geschieht dabei von der Seite der Elektronenquelle aus ("Backview-LEED"). Die Primärenergie ist zwischen 0 und 1000 eV einstellbar.

Das Elektronenspektrometer für HREELS ist in einem senkrecht stehenden Zylinder untergebracht, der ebenfalls Teil der Analysenkammer ist. Der Aufbau des Spektrometers (ELS 22, Firma Leybold-

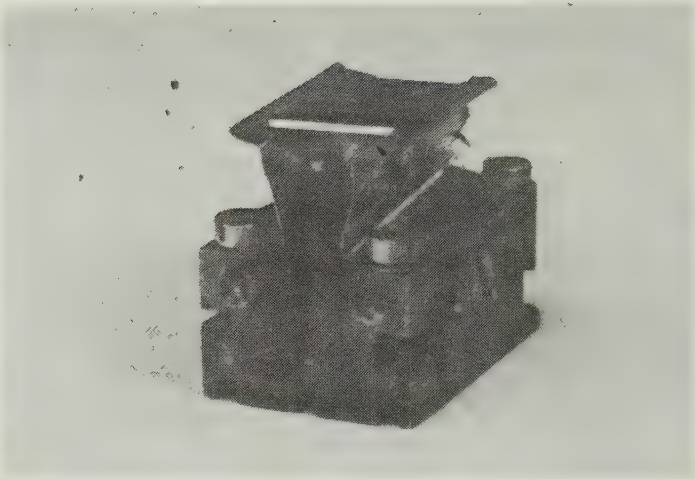


Abb.7 Probenböckchen mit montiertem Si-Einkristall

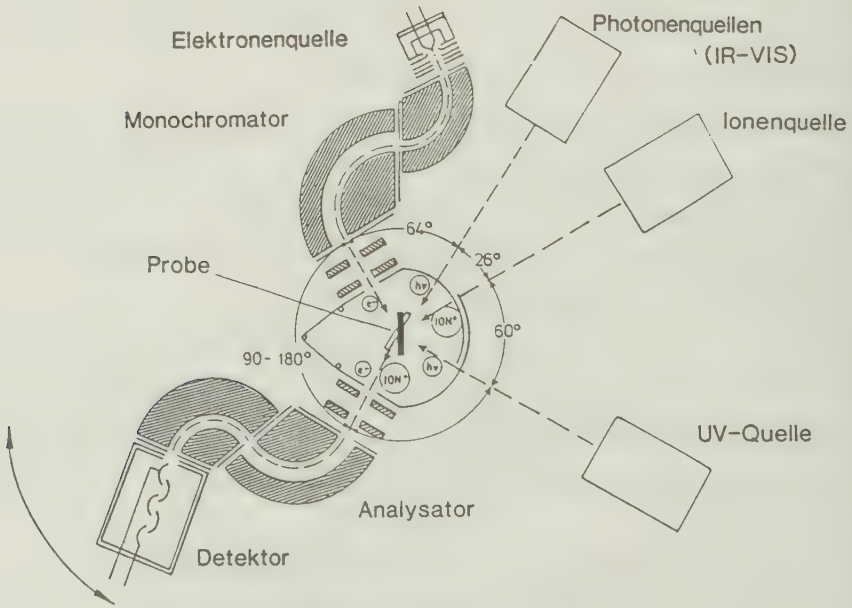


Abb.8 Schema des HREEL-Spektrometers. Durch Drehen der Probe kann die Oberfläche auch mit Photonen oder Ionen angeregt werden.

Heraeus) aus Elektronenquelle, Monochromator, Analysator und Detektor ist in Abb.8 schematisch dargestellt. Monochromator und Analysator bestehen jeweils aus zwei 127^{o} Zylinderanalysatoren. Der Analysator kann aus der geraden Durchschußrichtung um bis zu 90^{o} herausgedreht werden, so daß bei spiegelnder Reflexion Einfallswinkel Θ_I zwischen 90^{o} und 45^{o} eingestellt werden können (zur Probennormale gemessen). In der vorliegenden Arbeit wurde stets mit $\Theta_I = 60^{o}$ gearbeitet. Im geraden Durchschuß wurde bei einer Energieauflösung von ΔE_o = 7 meV ein Detektorstrom von $5*10^{-11}$ A erreicht. Obwohl die spezifizierte Auflösung $\Delta E_o \leq 5$ meV beträgt, wurde auf eine weitere Verringerung der Energiebreite wegen des damit verbundenen Intensitätsverlustes verzichtet. Der einstellbare Energiebereich der Primärelektronen E_p beträgt 1 - 20 eV, wobei in allen hier vorgestellten Messungen E_p = 5 eV war. Die Winkelakzeptanz des Analysators beträgt parallel und senkrecht zur Einfallsebene $1,5^{o}$. Der analysierte Probenbereich ist ungefähr 0,5 * 4 mm^2 groß. Der Detektor besteht aus einem Channeltron der Firma Galileo.

Wie in Abb.8 angedeutet, kann die Probe auch mit anderen Anregungsquellen (Licht, Ionen) bestrahlt werden. Die ausgelösten Elektronen können mit dem Analysator spektroskopiert werden, wobei aufgrund der oben beschriebenen Geometrie der Anordnung auch winkelaufgelöste Messungen möglich sind. Diese Optionen wurden in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

Die Datenaufnahme und Auswertung der XPS- und UPS-Messungen geschieht mit Hilfe eines Prozeßrechners der Firma Hewlett-Packard (HP 2113E), der auch die Ansteuerung der Röntgenquelle übernimmt.

3.2 Präparation der Proben

Zur Präparation der rechteckigen Siliziumproben wurde eine Si-Einkristallscheibe (ϕ = 3 inch, d = 250 µm) durch Anritzen mit einem Diamantmeißel in 9*10 mm^2 große Segmente unterteilt und nachfolgend zerbrochen. Anschließend wurde die Probe in reinstem Methanol gespült, mit Ultraschall gereinigt und trockengeblasen. Der so präparierte Einkristall, welcher aufgrund der Oxidation an Luft noch mit einer natürlichen Oxidschicht bedeckt ist, wurde dann in das Probenböckchen eingespannt (Abb.7). Dazu wurde das Böckchen mit zwei Tantalklemmen versehen, die den Siliziumkristall freitragend aufnehmen können.

Nach dem Einschleusen ins UHV wurde an das Probenböckchen ein Heizstrom angelegt, der aufgrund des beschriebenen Aufbaus direkt durch den Siliziumkristall floß. Wegen des bei niedrigen Temperaturen hohen Widerstands des Kristalls mußte zunächst eine relativ hohe Spannung (100 V) angelegt werden, die nach Erreichen einer Temperatur von ca. 600 K stark abfiel. Die direkte Heizung der Probe besitzt gegenüber der indirekten Heizung (z.B. durch ein glühendes Tantalschiffchen, in dem die Probe liegt) den Vorteil, daß sehr hohe Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Siliziums (T = 1680 K) mit verhältnismäßig geringen Strömen (I < 10 A) erreicht werden können, so daß die Leistung und somit die Wärmeabfuhr an die Umgebung klein bleibt. Dadurch wird zum einen die Segregation von Verunreinigungen aus dem Haltermaterial in die Probe vermieden und zum anderen die Verschlechterung des Vakuums während des Heizens klein gehalten. Auf diese Weise konnte die Probe nach entspechendem Ausgasen bis kurz unter den Schmelzpunkt geheizt werden, ohne daß ein merklicher Druckanstieg zu verzeichnen war ($p < 2*10^{-10}$ mbar).

Das Aufdampfen der Pd-Schichten auf die Probe geschah durch Sublimation von Pd aus einem geheizten Wolframkörbchen, das in den thermischen Verdampfer der Analysenkammer eingespannt war. Nach gründlichem Ausgasen konnte mit einer konstanten Aufdampfrate von 0,5 nm / min bei einem Druck von $4*10^{-10}$ mbar sublimiert werden. Um die Wärmabelastung klein zu halten, ist die Verdampfervorrichtung mit einer wassergekühlten Abschirmung versehen, so daß der Aufdampffleck gerade Probengröße besitzt. Die aufgedampfte Schichtdicke wurde mit einem ebenfalls wassergekühltem Schwingquarz überwacht (AT-Schnitt, 6 MHz), der an einen Schichtdickenmonitor der Fa.Inficon angeschlossen ist. Eine Überprüfung der Kalibrierung des Schichtdickenmonitors erfolgte mit Hilfe von Photoemissionsspektroskopie an Palladiumsilizid (vergl. Kap.5).

4. Die reine und adsorbatbedeckte Si(111)-Oberfläche: Messungen und Diskussion

4.1 Geometrische, elektronische und vibronische Struktur der Si(111) - 7*7 - Oberfläche

Der in (111)-Richtung orientierte Silizium-Einkristall (Wacker-Chemitronic, p-dotiert, $\varrho = 5\ \Omega$ cm) wurde nach dem Einschleusen ins UHV bei 1400 K einige Minuten geheizt. Danach wurden im XPS-Spektrum Nickelverunreinigungen festgestellt, die weder durch Sputtern noch durch Heizen entfernt werden konnten. Da im XPS-Spektrum des zur Halterung verwendeten Tantalblechs kein Nickel gefunden werden konnte, wurde vorerst eine Reaktion aus der Gasphase mit Nickelkarbonyl vermutet ("Mond-Prozeß"), wie sie bereits Froitzheim et.al. /39/ während des Ausheizens ihrer UHV-Apparatur gefunden hatten. Später zeigte sich, daß nach dem mehrfachen Auswechseln der kontaminierten Kristalle und Beibehaltung des Tantalhalters keine Kontamination mehr auftrat. Das Nickel muß daher als Verunreinigung aus dem Tantalhalter in das Silizium segregiert sein.
Mehrfaches Heizen auf 1400 K (t=3 min) und anschließendes Hochheizen auf 1670 K knapp unter den Schmelzpunkt von Silizium bei T_S = 1685 K lieferte Spektren und Beugungsbilder, wie sie aus der Literatur für die reine Si(111)- 7*7 - Oberfläche bekannt sind.
Auf die Messungen mit XPS, UPS, LEED und HREELS soll im folgenden kurz eingegangen werden.

In Abb.9 ist das XPS-Übersichtsspektrum, aufgenommmen mit Mg-K_α - Anregung im $\Delta E/E$ = const.-Mode, gezeigt. Man erkennt die Si-2s- und 2p-Rumpfniveaus bei 151,3 eV und 99,9 eV Bindungsenergie (BE) sowie den LVV-Augerübergang bei 92 eV. Verunreinigungen, insbeson-

dere Kohlenstoff und Sauerstoff, sind im Spektrum nicht zu entdecken. Als Einschub ist in Abb.9 das Si-2p-Niveau gezeigt, welches mit hoher Auflösung im ΔE = const.-Mode spektroskopiert wurde. Die Spin-Bahn-Aufspaltung in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ von 0,6 eV ist andeutungsweise im Spektrum zu erkennen. Der Schwerpunkt der Linie liegt bei 99,9 eV BE, in guter Übereinstimmung mit der Literatur /40/.

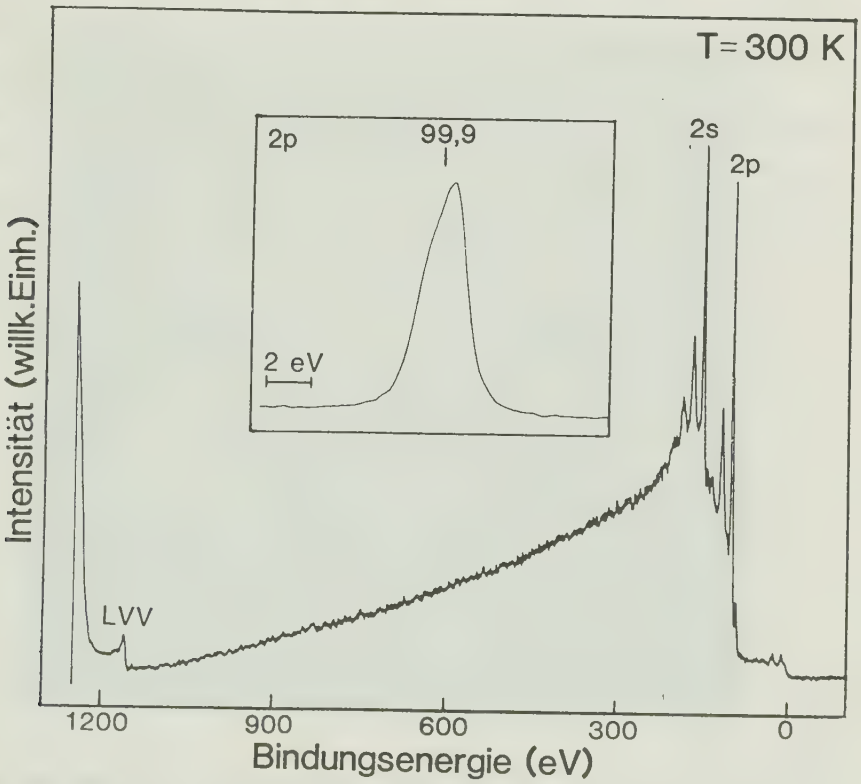


Abb.9 XPS-Übersichtsspektrum der reinen Si(111)-7*7-Oberfläche, aufgenommen bei 300 K mit Mg-K_α -Anregung im $\Delta E/E$ - Mode. Die Bindungsenergie ist, wie bei allen XPS-Spektren in der vorliegenden Arbeit, auf die Fermienergie E_F bezogen. Als Einschub ist das Si-2p-Spektrum gezeigt, welches im ΔE=const.-Mode aufgenommen wurde.

Das Valenzband der reinen Si(111)-7*7-Oberfläche wurde mit UPS vermessen (He-I-Anregung, $h\nu$ = 21,2 eV). Ein typisches Spektrum ist in Abb.10 gezeigt. Die Energieskala ist auf das Ferminiveau bezogen, das durch eine unabhängige Eichung über eine polykristalline Goldprobe bestimmt wurde. Die energetischen Lagen und Intensitäten der drei Peaks bei 0,2 eV, 0,9 eV und 1,95 eV sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Himpsel et.al. /3/. Diese Energiebänder können Oberflächenzuständen zugeordnet werden, die durch die Rekombination von freien Valenzer der Siliziumatome auf der Oberfläche ("dangling bonds") entstehen. Weiterhin erkennt man im UPS-Spektrum ein Minimum bei 5,3 eV, das typisch für Valenzbandspektren von Siliziumeinkristalllen jeder Orientierung ist und nicht von der Oberflächenrekonstruktion abhängt.

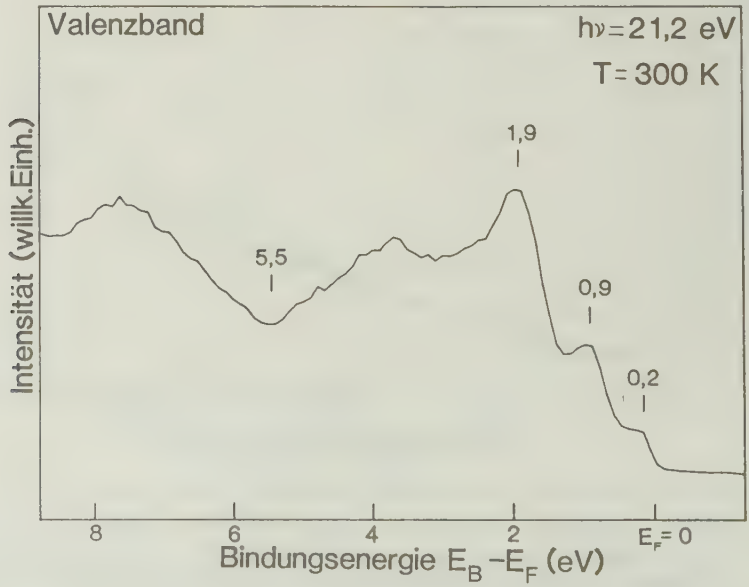


Abb.10 UPS-Spektrum der reinen Si(111)-7*7-Oberfläche, aufgenommen mit He-I-Anregung bei 300 K.

Die geometrische Struktur der Oberflache wurde mit Elektronenbeugung (LEED) untersucht. Die nichtrekonstruierte Si(111)-Oberflache besitzt eine hexagonale Struktur. In dem in Abb.11 gezeigten Beugungsbild (LEED, Beschleunigungsspannung E_0 = 33 eV) sieht man zwischen den hellen Maxima der 1*1-Struktur noch jeweils sechs Zwischenmaxima, eben die seit langem bekannte 7*7-Rekonstruktion-

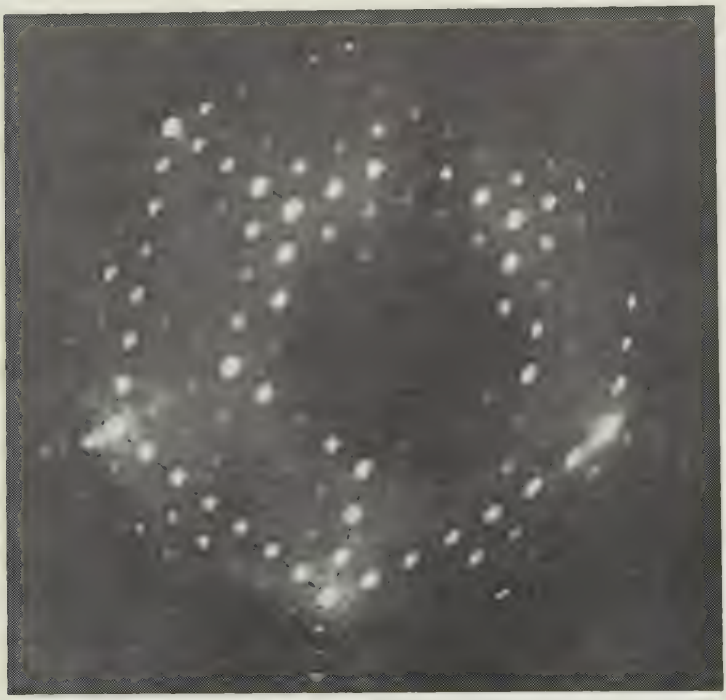


Abb.11 LEED-Beugungsbild einer reinen Si(111)-7*7-Oberflache, aufgenommen mit einer Beschleunigungsspannung von 33 eV bei 300 K. Die Einheitszelle der 7*7-Struktur ist gestrichelt eingezeichnet. Die schwache kissenförmige Verzeichnung der Aufnahme beruht auf einer Eigenschaft der LEED-Optik, die bei den hier verwendeten kleinen Beschleunigungsspannungen besonders ausgeprägt ist.

der Si(111)-Oberfläche. Die Einheitszelle auf der Oberfläche (in Abb.11 gestrichelt eingezeichnet) ist sieben mal größer als die im Volumen und besteht aus 49 Atomen. Ein großer Fortschritt in der Aufklärung der entsprechenden geometrischen Struktur gelang kürzlich mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie /1,41/. Die Ergebnisse dieser Messungen im Ortsraum favorisieren ein modifiziertes Adatommodell.

In Abb.12 ist das HREEL-Spektrum der reinen Si(111)-7*7-Oberfläche gezeigt. Die Energiebreite ΔE (FWHM, Full Width at Half Maximum) hat sich durch die Reflexion an der Oberfläche von ΔE_o = 9 meV im geraden Durchschuß auf ΔE = 18 meV verdoppelt. Wie in Kap. 2.2.3 beschrieben, führen Ibach und Mills /32/ diese Verbreiterung auf Plasmonenanregungen freier Ladungsträger an der Oberfläche zurück. Für den ebenfalls im Spektrum (Abb.12) beobachteten hohen Untergrund machen sie Interbandübergänge zwischen eng benachbarten Oberflächenzuständen verantwortlich. Froitzheim et.al. /39/ stellten allerdings fest, daß bei im UHV gespaltenen Proben keine Verbreiterung des elastischen Peaks auftrat und folgerten aus weiterführenden Experimenten mit unterschiedlich kontaminierten Siliziumproben, daß die Effekte bei den polierten Proben auf Kohlenstoffverunreinigungen zurückzuführen sind, welche an der Oberfläche Akzeptorzustände bilden. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde nach dem Heizen auf T < 1400 K stets ein breiter, sehr intensiver Verlustpeak zwischen 90 meV und 100 meV gefunden, obwohl XPS-, UPS- und LEED-Ergebnisse auf eine vollständig reine Oberfläche deuten. Auch mehrfaches Heizen bei dieser Temperatur lieferte keine Veränderung des HREEL-Spektrums. Für den genannten Verlust kommt sowohl eine Verunreinigung mit OH-Gruppen (Biegeschwingung ν(OH) = 100 meV) als auch mit Kohlenstoff (ν(SiC) = 110 meV) in Frage. Erst nach einem Flash auf 1670 K konnte das in Abb.12 ge-

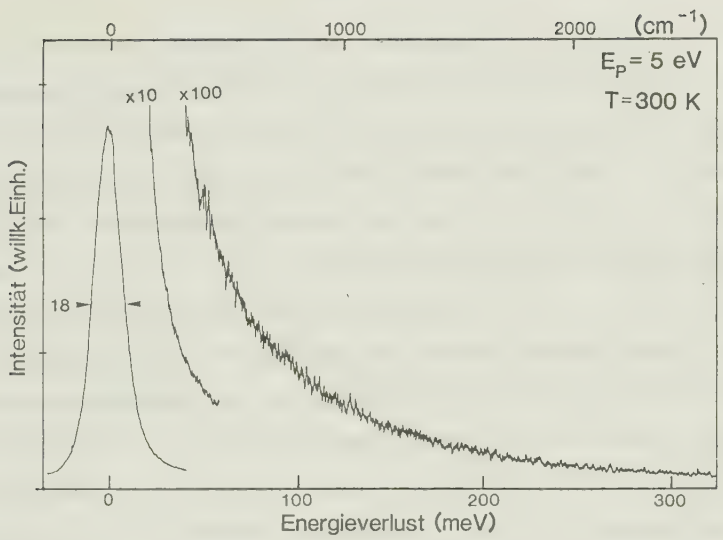


Abb.12 HREEL-Spektrum der reinen Si(111)-7*7-Oberfläche, aufgenommen mit E_p = 5 eV bei 300 K.

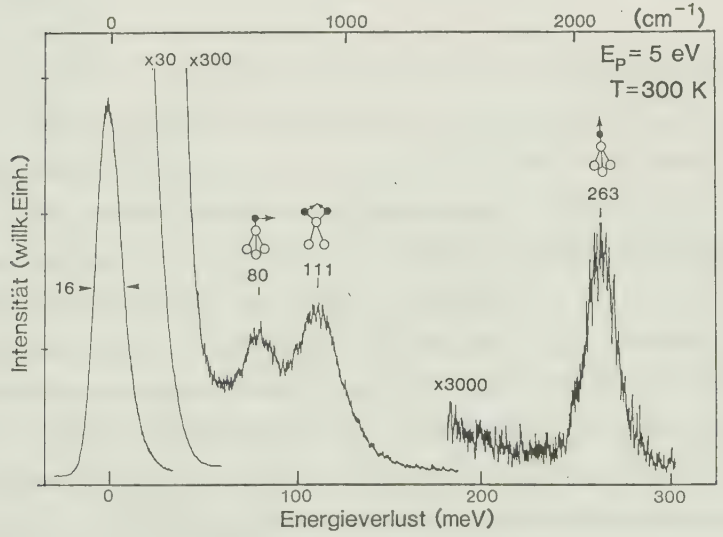


Abb.13 HREEL-Spektrum der Si(111)-7*7-Oberfläche nach Angebot von $5*10^{-4}$ mbarsec H_{at}* ,aufgenommen mit Ep = 5 eV bei 300 K. Die Schwingungsmoden sind schematisch durch offene Kreise (Si-Atome) und schwarze Punkte (H-Atome) veranschaulicht.

zeigte Spektrum gemessen werden. Froitzheim et.al. /39/ argumentieren, daß bei dieser Hochtemperaturbehandlung Kohlenstoff in das Silizium diffundiert und dort Siliziumkarbid SiC bildet, das in dieser Konzentration weder mit ARS noch mit XPS nachweisbar ist. Durch die dabei gebildeten Akzeptorzustände werden Interbandübergänge möglich, deren Übergangsenergien bei $\hbar\omega = 0$ eV beginnen. Dies erklärt sowohl die Verbreiterung des elastischen Peaks als auch den beobachteten hohen Untergrund im Verlustspektrum (siehe Abb.12). Eine endgültige Klärung der elektronischen Struktur der reinen Si(111)-7*7- Oberfläche steht wohl noch aus. Die Verbreiterung des elastischen Peaks war bei den hier untersuchten Proben nicht konstant : Bei einer Auflösung des Spektrometers zwischen ΔE_0 = 7 meV und ΔE_0 = 10 meV wurden nach der Reflexion an der Si(111)-7*7- Oberfläche Energiebreiten zwischen ΔE = 15 meV und ΔE = 30 meV gemessen.

4.2 Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff

Für die Adsorption von atomarem Wasserstoff H_{at}^* wurde die Probe vor einen Gasdoser gebracht, in dessen unmittelbarer Nähe sich eine weißglühende Wolframwendel (T≈2000 K) befand. Die Ionenzerstäuberpumpe wurde während des Gaseinlasses abgedeckt. Abb.13 zeigt das HREEL-Spektrum der Si(111)-7*7- Oberfläche nach Sättigung mit H_{at}^*. Wie in Abb.13 angedeutet, kann der Verlust bei 80 meV der Biegeschwingung eines Wasserstoffatoms in on-top-Position, derjenige bei 111 meV der Scherenschwingung einer $Si-H_2$ -Konfiguration und der Verlust bei 263 meV der Streckschwingung eines Wasserstoffatoms in on-top-Position zugeordnet werden /2,42/. Für die weitere Diskussion, insbesondere auf das Auftreten einer $Si-H_2$ -Konfiguration auf einer Si(111)-Oberfläche, sei auf die Arbeiten von Froitzheim et.al. verwiesen /2,39,42/. Zu erwähnen ist

noch, daß Adsorption von H_{at}^{*} sowohl die Halbwertsbreite als auch den Untergrund des Spektrums reduzieren (vergl. Abb.12 und Abb.13). Nach der Theorie von Ibach und Mills /32/ ist dies damit zu erklären, daß die freien Valenzen am Silizium mit Wasserstoff abgesättigt werden. Dadurch werden zum einen die für die Verbreiterung des elastischen Peaks verantwortlichen freien Ladungsträger reduziert und zum anderen die Oberflächenbänder aus der Energielücke geschoben, wobei letztere als Ursache für den hohen Untergrund angesehen werden. Im Rahmen der oben angesprochenen Theorie machen Froitzheim et.al. für beide Effekte Bandverbiegungen verantwortlich /39/.
Die ausgezeichnete Übereinstimmung des in Abb.13 gezeigten HREEL-Spektrums mit den von Froitzheim et.al. gemessenen Spektren liefert u.a. den Beweis für die Funktionstüchtigkeit des neu in Betrieb genommenen HREEL-Spektrometers.

Als Vorversuch für die in Kap.6 geschilderten Experimente an der oxidierten Si(111)-Oberfläche wurde nun die Adsorption von Sauerstoff an der Si(111)-7*7- Oberfläche mit HREELS und UPS untersucht. Wegen der Gefahr einer Kontamination durch OH-Gruppen wurde die Sauerstoff-Zuleitung zum Gasdoser bei diesem Experiment mit flüssigem Stickstoff eingekühlt, um Wasser auszufrieren. Die Ionenzerstäuberpumpe war während des Gaseinlasses ausgeschaltet. Das HREEL-Spektrum nach Angebot von 10^{-4} mbarsec O_2 bei 300 K ist in Abb.14 gezeigt. Man erkennt zwei Verluste bei 90 meV und 125 meV, die nach Ibach et.al. /43/ der symetrischen und asymetrischen Streckschwingung eines Sauerstoffatoms in Brückenposition zugeordnet werden können. Die schwache Schulter bei 50 meV wird auf die Biegeschwingung dieser Konfiguration zurückgeführt /43/. Diese HREELS-Ergebnisse deuten auf eine atomare Adsorption von Sauer-

stoff in einer Brückenposition hin. Schell-Sorokin und Demuth /44/ fanden bei tiefen Temperaturen (T=20 K) auch molekular adsobierten Sauerstoff im HREEL-Spektrum, der mit dem vorliegenden Versuchsaufbau jedoch nicht nachgewiesen werden konnte, da die tiefste erreichbare Temperatur bei 100 K liegt.

Weiteren Aufschluß über die Natur des Adsorptionsprozesses und die Anfangsstadien der Bildung von SiO_2 liefert die Photoemissionsspektroskopie. Hollinger und Himpsel /4/ fanden durch Messungen am Synchroton, daß bei der Oxidation der ersten Atomlage vier verschiedene Oxidationsstufen auftreten können, die der Anzahl der Sauerstoffatome entsprechen, an die ein Siliziumatom gebunden ist (vergl. Kap.8.1). Nach dem Tempern bei 970 K lagen im wesentlichen die für SiO_2 typischen SiO_4 - Tetraheder vor. Bestätigt werden diese Messungen durch Ergebnisse aus der Photoemissionsspektrosko-

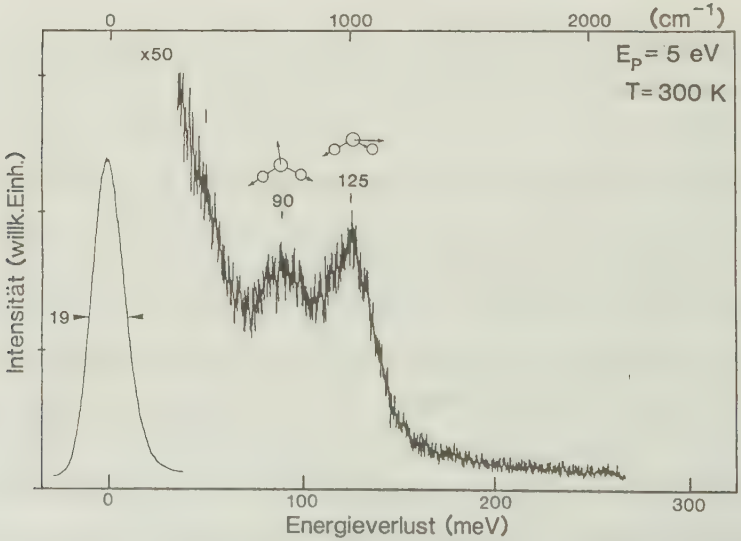


Abb.14 HREEL-Spektrum der Si(111)-7*7-Oberfläche nach Angebot von 10^{-5} mbarsec O_2 , aufgenommen mit E_p = 5 eV bei 300 K. Die Schwingungsmoden sind schematisch durch kleine Kreise (Si-Atome) und große Kreise (O-Atome) veranschaulicht.

pie im Bereich des Valenzbandes: In Abb.15 sind die UPS-Spektren der reinen Si(111)-7*7- Oberfläche (Abb.15a), nach dem Angebot von 10^{-4} mbarsec O_2 (Abb.15b) sowie nach Tempern bei 800 K (Abb.15c) gezeigt. Zum Vergleich ist in Abb.15d das Spektrum eines an Luft oxidierten Si(111)-Einkristalls (natürliches Oxid) gezeigt. Die Struktur A nach Adsorption von O_2 ist auf Emission aus Si-3p-Bändern zurückzuführen, während Struktur B dem nichtbindenden und Struktur C dem bindendem O-2p-Band zugeordnet werden kann /4/.

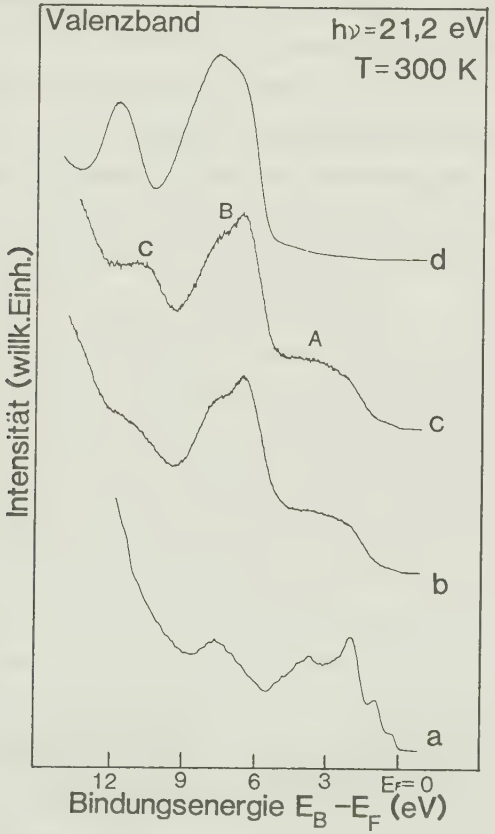


Abb.15 UPS-Spektren, aufgenommen mit He-I-Anregung bei 300 K
(a) UPS-Spektrum der reinen Si(111)-7*7-Oberfläche
(b) nach Angebot von 10^{-4} mbarsec O_2 bei 300 K
(c) nach anschließendem Tempern (t=2 min) bei 900 K
(d) UPS-Spektrum einer mit natürlichem Oxid bedeckten Si(111)-Oberfläche

Wie man sieht, wird die Emission aus dem bindendem O-2p-Niveau nach dem Tempern wesentlich intensiver. Dies führen Hollinger und Himpsel /4/ wiederum auf die Bildung von SiO_4 - Tetrahedern zurück, womit diese Deutung in Einklang mit den Ergebnissen aus XPS-Messungen steht. Wie der Vergleich von Abb.15c und 15d zeigt, unterscheiden sich die Sauerstoffniveaus im Valenzband nach dem Tempern kaum noch von denen, die am natürlichen Oxid gemessen wurden. Da die Austrittstiefe der Photoelektronen bei He-I-Anregung in der Größenordnung der Dicke der natürlichen Oxidschicht ist ($d \approx 2$ nm), können die Si-3p-Photoelektronen aus dem unterliegendem Silizium nicht mehr detektiert werden. In Kap.7 wird gezeigt, daß sich auch die Valenzbandspektren von natürlichem Oxid ($d \approx 2$ nm) und von technisch hergestelltem Gateoxid ($d \approx 50$ nm) nicht wesentlich unterscheiden.

5. Das System Si/Pd_2Si

Messungen und Diskussion

Im Gegensatz zu anderen Übergangsmetallen wie Co, Ni und Pt bildet Palladium mit Silizium (in dünnen Schichten) nur eine einzige Phase, nämlich Pd_2Si /45,46/. Bei der Herstellung dünner Pd-Schichten auf Si (d_{Pd} < 2 nm) erfolgt die Silizidbildung bereits bei 300 K, während bei dickeren Schichten Ausheilen bei niedrigen Temperaturen (T < 600 K) notwendig ist /46/.

In Abb.16a ist das XPS-Übersichtsspektrum einer Pd_2Si-Schicht gezeigt, die durch Aufdampfen von 1,2 nm Pd auf die reine Si(111)-7*7 - Oberfläche bei 300 K hergestellt wurde. Man erkennt die Pd- und Si-Rumpfniveaus, die Pd-MNN-Augerübergänge sowie das Pd-4d-Valenzband. Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff oder Kohlenstoff, sind nicht zu beobachten. Als Einschübe sind die Hauptlinien von Palladium (Abb.16b) und Silizium (Abb.16c) gezeigt, die mit hoher Auflösung im ΔE = const.- Mode spektroskopiert wurden. Die BE des Si-2p-Niveaus im Silizid unterscheidet sich nicht von der im reinen Silizium, während das Pd-$3d_{5/2}$ - Niveau im Vergleich zum Literaturwert des reinen metallischen Palladiums Pd^o (E_B = 335,2 eV) um 1,7 eV zu höherer BE verschoben ist. Die gemessene BE von E_B = 336,9 eV für das Pd-$3d_{5/2}$ - Niveau im Pd_2Si ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Grunthaner et.al. /46/ und Cros /48/. Der Shift von 1,7 eV wurde von Grunthaner et.al./46/ auch nach dem Tempern (T = 473 K) von dicken, metallischen Schichten auf Silizium beobachtet. Daraus wurde geschlossen, daß sich beim Tempern Pd_2Si bildet. Die genaue Schichtdicke war in diesem Experiment nicht bekannt. Als Ursache für die Verschiebung des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus bei der Silizidbildung wurde von Grunthaner el.al./46/ ein Ladungstransfer vom Palladium zu Silizium angege-

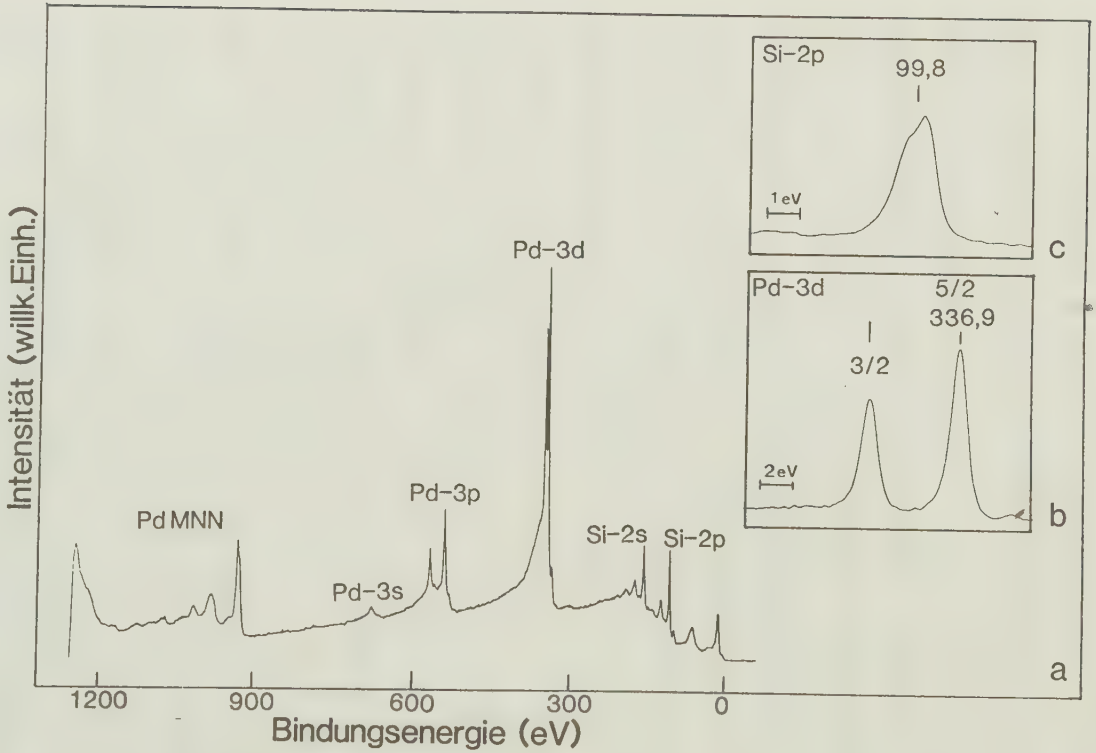


Abb.16 XPS-Spektren der Si(111)-7*7-Oberfläche nach Aufdampfen von 1,2 nm Pd bei 300 K, aufgenommen mit Mg-K_α-Anregung
(a) Übersichtsspektrum, aufgenommen im $\Delta E/E$-Mode
(b) Pd-3d-Niveau, aufgenommen im ΔE=const.-Mode. Die Spin-Bahnaufspaltung von 5,3 eV in $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ ist zu erkennen.
(c) Si-2p-Niveau, aufgenommen im ΔE=const.-Mode

ben, obwohl ein korrespondierender Shift des Si-2p-Niveaus zu niedrigerer BE nicht beobachtet wurde. Es ist nicht sinnvoll, diese Verschiebung quantitativ durch Ladungstransfer zwischen benachbarten Atomen zu erklären. Aufgrund des metallischen Charakters von Pd_2Si muß eine Neuverteilung von elektronischen Ladungen der metallischen Bindung des Palladiums berücksichtigt werden /46-49/. Die Ursache für den beobachteten Shift ist schwerer zu erfassen, wenn man alle in Kap.2.1 beschriebenen Effekte berücksichtigt, die zu einer Verschiebung von Rumpfniveaus in einem XPS-Spektrum führen können. Trotzdem kann der besprochene Shift des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus als sicherer, phänomenologischer Nachweis für die Bildung von Pd_2Si angesehen werden. An sehr dünnen, nicht ausgeheilten Schichten von Palladium (d_{Pd} < 2nm) auf Silizium wurde dieselbe BE gemessen wie an dicken, ausgeheilten Schichten (d_{Pd} > 100 nm) /48/. Dagegen zeigten durch rasches Abkühlen aus der flüssigen Phase hergestellte, metallreiche Pd_4Si-Proben eine niedrigere BE des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus von E_B = 336,1 eV /48/.

Die Bildung von Pd_2Si auf Si(111) kann auch mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie im Bereich des Valenzbandes verfolgt werden /50-53/. Abb.17 zeigt das UPS-Spektrum der Si(111)-7*7-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 1,2 nm Pd bei 300 K. Die Lage des relativ schmalen Bandes bei 2,9 eV BE bezogen auf das Ferminiveau in Abhängigkeit der Pd-Schichtdicke haben Rubloff et.al. untersucht /50/. Sie fanden, daß das Spektrum für Pd-Schichtdicken zwischen 0,3 nm und 2 nm dem von Pd_2Si entsprach, während sich der Peak bei Schichtdicken d_{Pd} > 2 nm in Richtung Ferminiveau verschob. Daraus kann geschlossen werden, daß sich ab einer Schichtdicke von ungefähr 2 nm metallisches Palladium auf der Oberfläche anreichert, das bei 300 K nicht oder nicht vollständig mit Silizium reagiert. Die Abhängigkeit der Lage des Peaks im UPS-Spektrum von der aufge-

dampften Pd-Schichtdicke wurde in der vorliegenden Arbeit dazu benutzt, die Kalibrierung des Schichtdickenmonitors zu überprüfen.

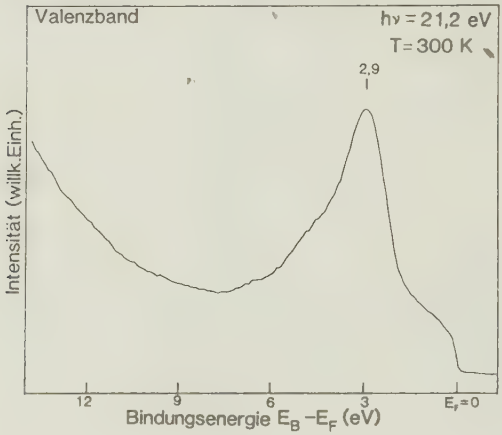


Abb.17 UPS-Spektrum der Si(111)-7*7-Oberfläche nach Aufdampfen von 1,2 nm Pd bei 300 K, aufgenommen mit He-I-Anregung.

Das epitaktische Wachstum von Pd_2Si auf Si(111) bei 300 K wurde von Buckley und Moss /54/ mit Elektronenbeugung entdeckt und später mit TEM /9,55/, ISS /21/, SEXAFS /56/ und LEED /8,57,58/ bestätigt. Abb.18 zeigt schematisch die zwei Lagen von Pd_2Si senkrecht zur Si(111)-Oberfläche, wie sie von Buckley und Moss angegeben wurden. Anstelle des fehlenden, gestrichelt gezeichneten Siliziumatoms A befindet sich in der Mitte des hexagonalen Si-Rings eine Anordnung von drei Palladiumatomen (Abb.18a). Das fehlende Siliziumatom wurde in die nächsthöhere Lage verdrängt, wo es auf den Pd-Atomen liegt (Abb.18b).

In Abb.18a erkennt man, daß die $Pd_2Si(0001)$-1*1-Struktur einer Si(111)-$(\sqrt{3} * \sqrt{3})R30^{\circ}$ - Überstruktur entspricht (Gitteraufweitung: 1,8%). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Oura et.al./57/ sowie Clabes /8/ wurde diese Struktur im LEED-Beugungsbild gefunden. In Abb.19 sind die LEED-Bilder einer Si(111)-7*7-Oberfläche nach Aufdampfen von 1 nm Pd und anschließendem Tempern bei verschiedenen Temperaturen gezeigt (vergl.Abb.11). Nach dem Tempern

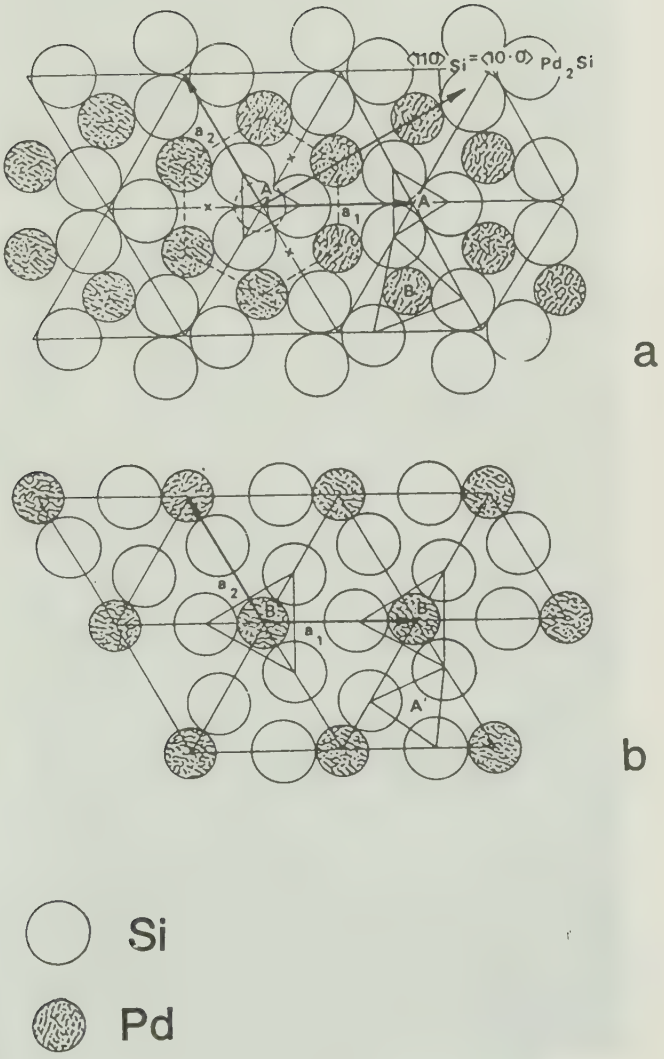


Abb.18 Struktur von Pd_2Si nach Buckley und Moss /54/
(a) Pd-reiche Schicht
(b) Si-reiche Schicht
Weitere Erklärung siehe Text

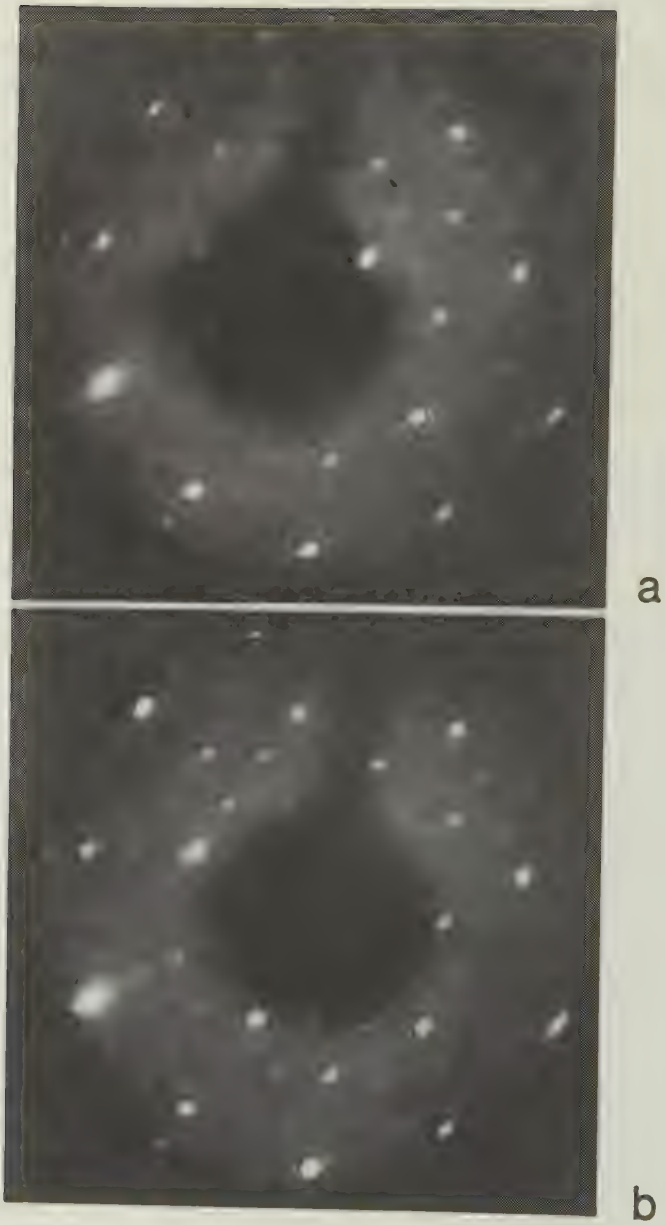
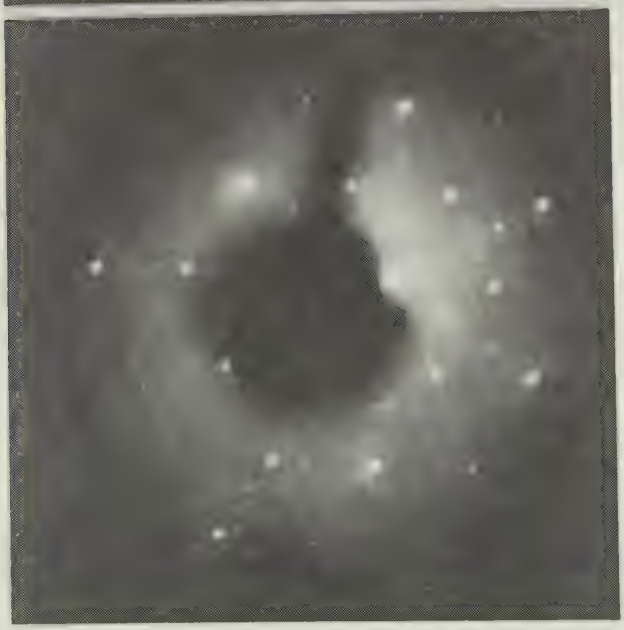


Abb.19 LEED-Beugungsbilder der Si(111)-7*7-Oberfläche nach Aufdampfen von 1 nm Pd bei 300 K und nachfolgenden Temperschritten, aufgenommen bei 300 K. Die Einheitszellen sind gestrichelt eingezeichnet.
(a) $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ -Struktur nach Tempern bei 520 K (t=5 min), E_o = 36 eV.
(b) $3(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})$-Struktur nach Tempern bei 520 K (t=5 min), E_o = 33 eV

c



d

Abb.19 (c) $3(\sqrt{3} * \sqrt{3})$-Struktur nach Tempern bei 720 K (t=5 min), E_o = 33 eV
(d) wie (c), jedoch E_o = 86 eV

bei 520 K bildet sich eine $\sqrt{3} * \sqrt{3}$ - Struktur aus (Abb.19a), wobei jedoch schon Andeutungen einer $3(\sqrt{3} * \sqrt{3})$-Struktur zu sehen sind. Diese Struktur wird mit zunehmender Temper-Temperatur immer deutlicher (Abb.19b-d). Oura et.al. /57/ machen für diesen Übergang von einer $\sqrt{3} * \sqrt{3}$ zu einer $3(\sqrt{3} * \sqrt{3})$-Struktur die Segregation von Silizium auf die Pd_2Si-Oberfläche verantwortlich (vergl.Abb.18a).

Ein direkter Nachweis von Silizium auf der Pd_2Si-Oberfläche nach dem Tempern gelang im Rahmen dieser Arbeit mit HREELS:

In Abb.20a ist das HREEL-Spektrum einer Si(111)-7*7-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 1,2 nm Pd bei 300 K gezeigt. Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks betrug im geraden Durchschuß ΔE_o = 8 meV und vergrößerte sich nach der Reflexion am Pd_2Si bei 300 K auf ΔE = 28 meV. Außerdem ist ein sehr hoher Untergrund im strukturlosen Verlustspektrum zu erkennen. Eine ausführliche Diskussion dieser Drude-Verbreiterung (vergl.Kap.2.2.3) findet sich bei Persson et.al./59/.

Das in Abb.20a gezeigte Spektrum veränderte sich durch Angebot von hohen Dosen H_{at}^* (10^{-3} mbarsec) nicht. Auch nach Tempern bei 400 K und erneutem Angebot von H_{at}^* wurde ein zu Abb.20a identisches Spektrum registriert. Das HREEL-Spektrum nach dem Tempern bei 570 K (t=5 min) und anschließendem Angebot von 10^{-4} mbarsec H_{at}^* ist in Abb.20b gezeigt. Man erkennt einen Verlust bei 255 meV, der aufgrund der Ergenisse vorangegangener Messungen der Si-H-Schwingung in on-top-Position zugeordnet werden kann (vergl.Kap.4.2). Die Verluste bei 80 meV und 111 meV, die im Spektrum der mit H_{at}^* gesättigten Si(111)-7*7-Oberfläche zu beobachten sind (Abb.13), können hier wegen des hohen Untergrundes und der schlechten Auflösung nicht getrennt werden.

Aus dem Auftreten von Si-H-Schwingungen nach dem Tempern kann eindeutig auf die Segregation von Silizium an die Oberfläche während

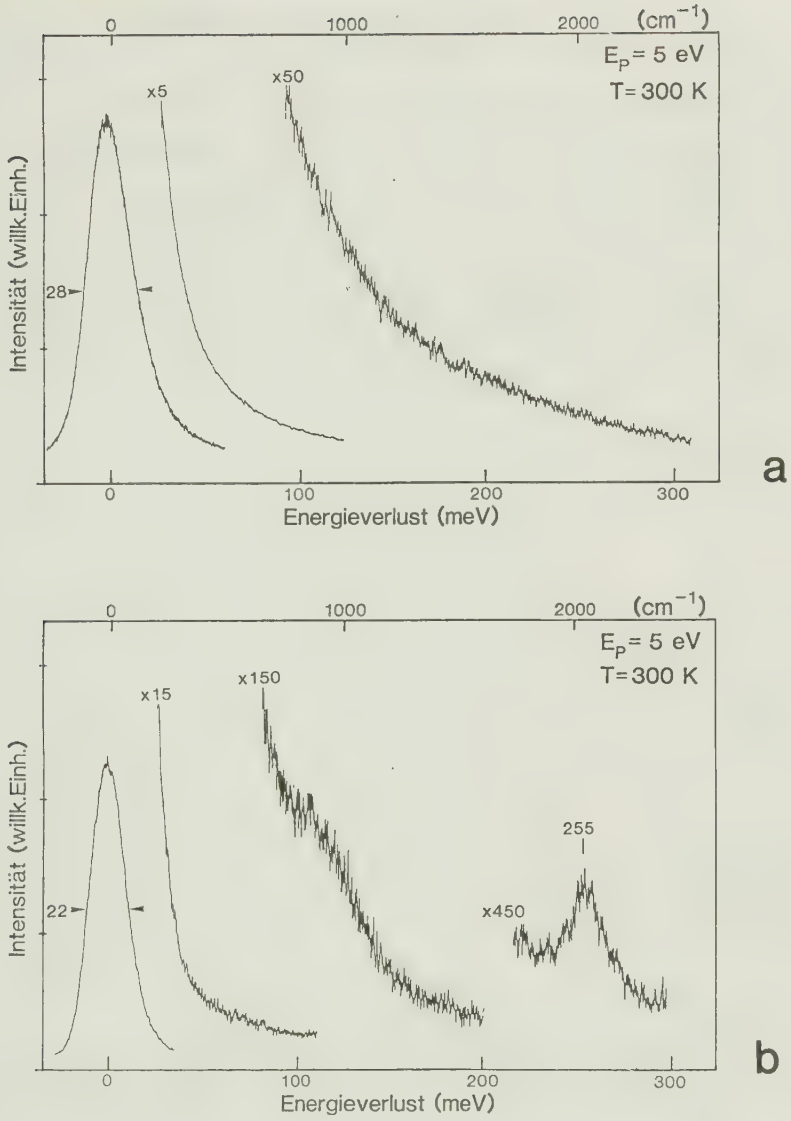


Abb.20 HREEL-Spektren einer Si(111)-7*7-Oberfläche nach Aufdampfen von 1,2 nm Pd bei 300 K, aufgenommen mit E_p = 5 eV
(a) nach Tempern bei 400 K (t=5 min). Angebot von H_{at}* ergibt keine Veränderung
(b) nach Tempern bei 570 K (t=5 min) und Angebot von 10^{-4} mbarsec H_{at}*

des Temperns geschlossen werden. Somit stehen diese Messungen in Einklang mit der oben vorgestellten Interpretation der LEED-Bilder. Wie bereits von Demuth et.al. /60-62/ festgestellt wurde, ist die Pd_2Si-Oberfläche gegenüber H_{at}^* inert. Sie argumentieren, daß die Abwesenheit von Si-H- und Pd-H-Schwingungen nach Angebot von H_{at}^* auf geschlossene und perfekte Pd_2Si-Schichten hinweist. In dem hier vorgestellten Experiment wird die Anwesenheit von Si-H-Schwingungen im HREEL-Spektrum als Sonde für die Existenz von Silizium auf der Oberfläche benützt.

6. Messungen am System Si/natürliches Oxid/Pd

Die Si(111)-Probe mit natürlich aufgewachsenem Oxid (d≈2nm) wurde nach dem Einschleusen ins UHV auf 850 K geheizt,um Kohlenstoffverbindungen zu desorbieren. Auf den Einfluß anderer Präparationsverfahren wird in Kap.6.4 eingegangen.

Bei ständig eingekühltem Manipulator (T_{probe}=100 K) wurde auf das natürliche Oxid sukzessiv Palladium aufgedampft, so daß sich folgende effektive Pd-Schichtdicken d_{Pd} ergaben: 0,2; 0,4; 0,7; 1,0; 1,6; 2,4; 3,2 nm . Nach jedem Aufdampfzyklus wurde die Probe bei T=100 K mit XPS, UPS und HREELS vermessen. Erst nach Erreichen einer Pd-Schichtdicke von 3,2 nm wurde die Kühlung ausgeschaltet und nach 6 Std "Tempern" bei 300 K weitergemessen.

Anschließend wurde die 3,2 nm dicke Schicht bei Temperaturen zwischen 350 K und 820 K jeweils 5 min getempert und nach schnellem Abkühlen (dT/dt > 50 K/sec für T>400 K) bei 300 K mit den oben genannten Methoden spektroskopiert, wobei sich folgende Meßpunkte für Temper-Temperaturen T_T ergaben: 350 K, 400 K, 420 K, 450 K, 480 K, 510 K, 540 K, 600 K, 660 K, 720 K, 820 K.

Zusätzlich wurde nach jedem Temperzyklus ein CO-Adsorptions-Experiment durchgeführt ($p_{CO} = 10^{-7}$ mbar, t =100 s; entsprechend einer Dosis von 10^{-5} mbarsec).

6.1 Messungen in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke

6.1.1 XPS-Ergebnisse

Eine erste, o,2 nm dicke Schicht Pd auf natürlichem Oxid führt zu einer Emission aus dem Pd-$3d_{5/2}$-Niveau bei E_B = 355,5 eV Bindungsenergie (BE) (Abb.21). Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt

sich das Peak-Maximum zu kleinerer BE, bis es nach dem Aufdampfen von insgesamt 1,6 nm bei 335,0 eV BE angelangt ist. Bei noch größerer Schichtdicke (d_{Pd} = 3,2 nm, Abb.21) verändert sich dieser Wert nicht mehr. Er entspricht dem Literaturwert für metallisches Palladium Pd^0 /40/.

Bei allen Schichtdicken ist auf der Seite höherer BE ein flacherer Intensitätsabfall zu beobachten, so daß der Intensitätsverlauf bei kleinen Schichtdicken sehr breit ist.

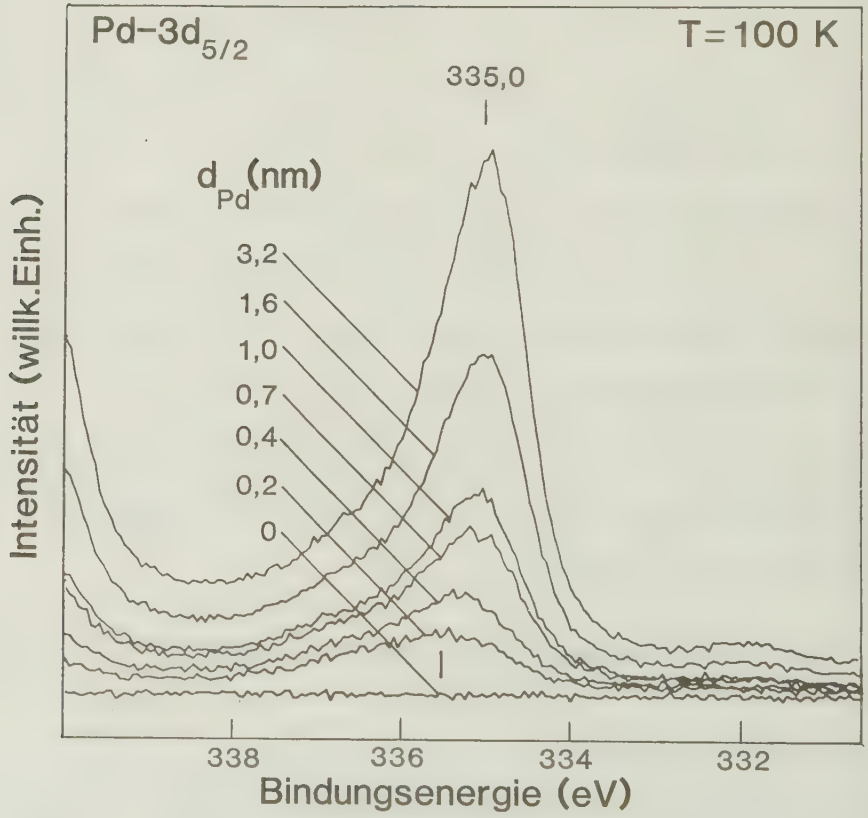


Abb.21 XPS-Spektren des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus vom System $Si/SiO_2/Pd$ in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke d_{Pd} , aufgenommen mit Mg-K_α-Anregung bei 100 K.

In Abb.22 ist das Si-2p-Niveau vor und nach dem Aufdampfen von 3,2 nm Pd gezeigt. Die Energieskala ist auf den Wert des Si-2p-Niveaus im reinen Silizium bezogen (E_B=99,9 eV). Dieser Peak ist in beiden Spektren der intensivere und rührt vom unterliegenden Si(111) her. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Niveaus in Si-$2p_{1/2}$ und Si-$2p_{3/2}$ von 0,6 eV ist andeutungsweise im Spektrum zu erkennen. Der zweite, kleinere Peak liegt beim natürlichen Oxid um 4 eV zu höherer BE verschoben und kann der Emission aus dem Si-2p-Niveau der natürlichen Oxidschicht zugeordnet werden. Die Energiedifferenz zwischen

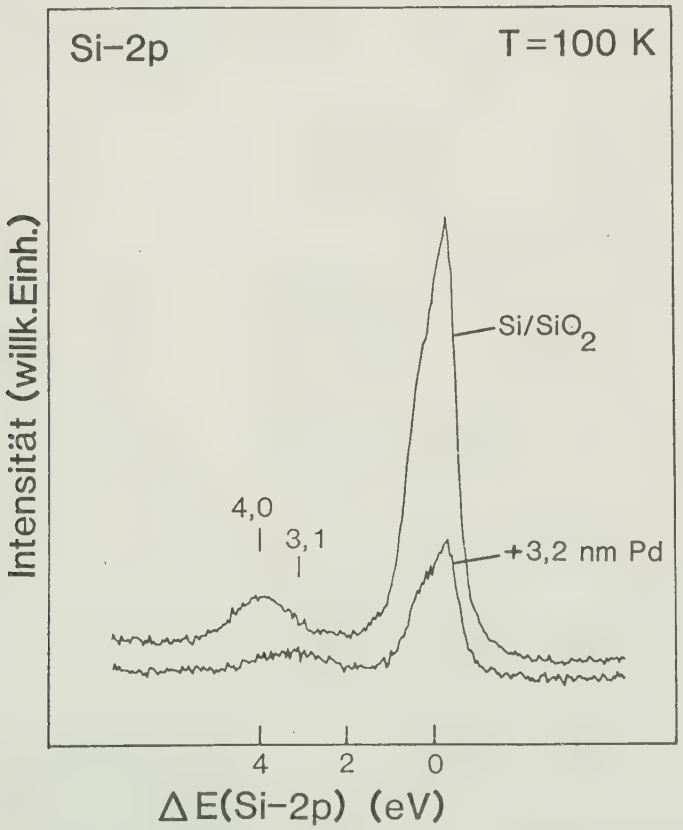


Abb.22 XPS-Spektren des Si-2p-Niveaus vom System Si/SiO_2 vor (oben) und nach (unten) dem Aufdampfen von 3,2 nm Pd bei 100 K, aufgenommen mit Mg-K_α -Anregung bei 100 K.

den Si-2p-Elektronen aus Silizium und seinem Oxid, im folgenden $\Delta E(Si\text{-}2p)$ genannt, wird mit zunehmender Pd-Schichtdicke kleiner. Nach dem Aufbringen von 3,2 nm Pd beträgt sie nur noch 3,1 eV (Abb.22). Die Energieverteilung der emittierten Photoelektronen aus dem Si-2p-Niveau des Oxids ist nach dem Aufdampfen von Pd größer, d.h. die Halbwertsbreite des Niveaus im XPS-Spektrum größer. Die Intensität aus dem Si-2p-Niveau nimmt insgesamt ab.

6.1.2 UPS-Ergebnisse

In Abb.23 sind die UPS-Spektren des oxidierten Si-Einkristalls vor und nach der Bedeckung mit Pd in Abhängigkeit von der Pd- Schichtdicke gezeigt. Im Si/SiO_2-Spektrum erkennt man die für SiO_2 typi-

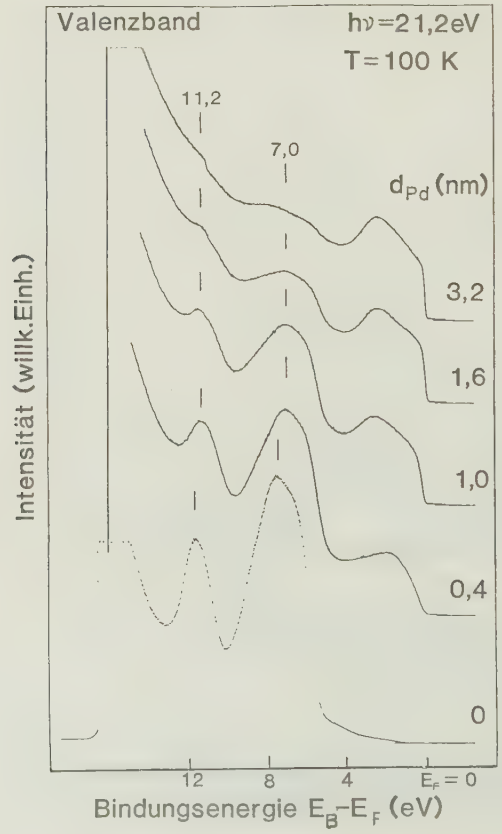


Abb.23 UPS-Spektren des Systems $Si/SiO_2/Pd$ in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke d_{Pd}, aufgenommen mit He-I-Anregung bei 100 K.

schen O-2p-Bänder bei 11,2 und 7,0 eV BE relativ zum Fermi-Niveau (vergl. Abb.15), welches durch eine unabhängige Eichung über eine polykristalline Goldprobe bestimmt wurde. Nach dem Aufdampfen von Pd verschiebt sich das ganze Spektrum einschließlich der Anstiegsflanke der Sekundärelektronen (SE) um 0,5 eV zu niedrigerer BE. Man erkennt die Ausbildung der metallischen Fermikante und des Pd-3d-Bandes bei 2,3 eV BE bezogen auf das Ferminiveau. Mit zunehmender Pd-Schichtdicke wird die Photoemission aus den O-2p-Bändern deutlich abgeschwächt und die aus dem Pd-3d-Band intensiver. Allerdings ist auch nach dem Aufbringen von 3,2 nm Pd noch ein Anteil der O-2p-Emission zu sehen.

6.1.3 HREELS-Ergebnisse

Das HREELS-Spektrometer wurde im geraden Durchschuß auf eine Halbwertsbreite von 7,5 meV eingestellt, wobei der Strom am Detektor $4*10^{-11}$ A betrug. Abb.24 zeigt das anschließend aufgenommene HREELS-Spektrum des oxidierten Si(111)-Einkristalls bei 300 K ($\Theta_1 = \Theta_a = 60^o$). Durch die Reflexion an der Probe sinkt die Intensität im elastischen Peak I_o auf $I_o = 6*10^3$ c/s. Dies ist 2 Größenordnungen weniger, als bei einem gut präparierten Einkristall mit denselben Anfangsbedingungen erreicht wurde. Dies kann auf die Rauhigkeit der Oberfläche zurückgeführt werden, da eine rauhe Oberfläche die Elektronen in einen größeren Raumwinkel wie eine glatte streut, so daß bei konstanter Apertur des Analysators weniger Elektronen eingesammelt werden. Da die ungestörte Winkeldivergenz des elastischen Peaks kleiner ist als die der Verlustpeaks, ist die Verkleinerung der Verlustintensitäten nicht so drastisch wie im elastischen Peak /39/. Daran liegt es, daß auch bei polykristallinen Proben noch erstaunlich gute HREEL-Spektren aufgenommen werden können.

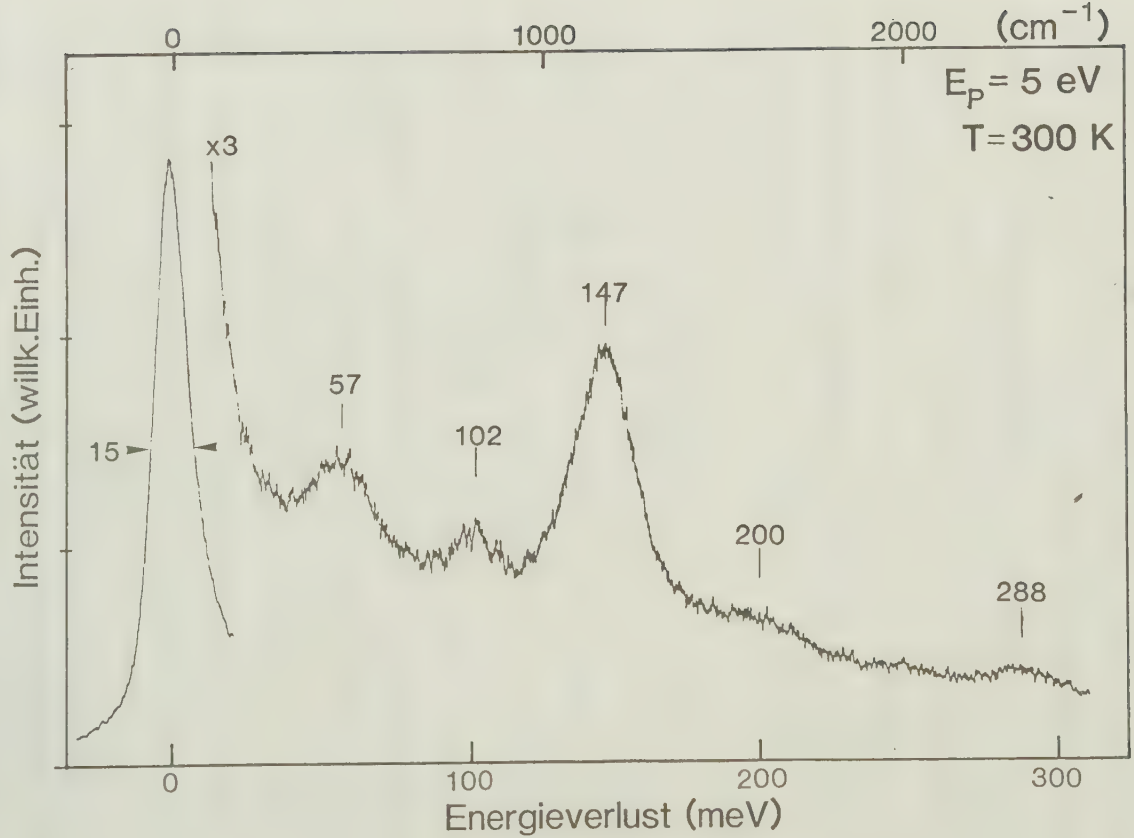


Abb.24 HREEL-Spektrum des Systems Si/SiO_2 , aufgenommen mit E_p = 5 eV bei 300 K.

Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks in dem in Abb.24 gezeigten HREEL-Spektrum ΔE = 15 meV ist doppelt so groß wie im geraden Durchschuß (vergl.Kap.2.2). Außer der thermischen Verbreiterung ergibt sich noch ein Beitrag aus der Schulter auf der Energieverlustseite des elastischen Peaks, die von dem hohen Untergrund des Verlustspektrums herrührt.

Man erkennt drei sehr intensive Energieverlustpeaks bei 57, 102 und 147 meV. Sie können den drei Moden der transversal-optischen Phononen (Fuchs-Kliewer-Phononen,FKP) des SiO_2 zugeordnet werden /43/. Die Halbwertsbreiten der Energieverlustpeaks (ΔE=23 meV) sind wesentlich größer als die Halbwertsbreite des elastischen Peaks. Um 200 meV und um 288 meV erkennt man noch zwei sehr schwache Strukturen, die aus Doppelverlusten stammen: Ersterer resultiert aus der Kombination der Verluste bei (57+147) meV = 204 meV, der zweite aus einem zweifachen Verlust mit jeweils 147 meV (2*147=294) meV. Die Tatsache, daß die addierten Zahlenwerte dieses zweifachen Verlustes nicht genau mit den gemessenen übereinstimmen, spricht für eine Anharmonizität der Oszillatoren bei höherer Anregung.

In Abb.25 sind übereinander 5 Energieverlustspektren gezeigt, und zwar jeweils im gleichen Maßstab wie der Primärpeak. Um die relative Intensität der Verluste, d.h. deren Intensität bezogen auf den elastischen Peak, eindeutig bestimmen zu können, wurde der elastische Peak auf eine feste Höhe kalibriert. Das unterste Spektrum wurde nach dem Kühlen auf 100 K aufgenommen. Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks beträgt aufgrund der gegenüber 300 K verringerten thermischen Verbreiterung nur noch 13,5 meV.

Nach dem Aufdampfen von 0,4 nm Pd nimmt die relative Intensität der drei charakteristischen Verluste ab. Die Halbwertsbreite der Verlustpeaks ändert sich nicht. Auch ist keine Erhöhung des Unter-

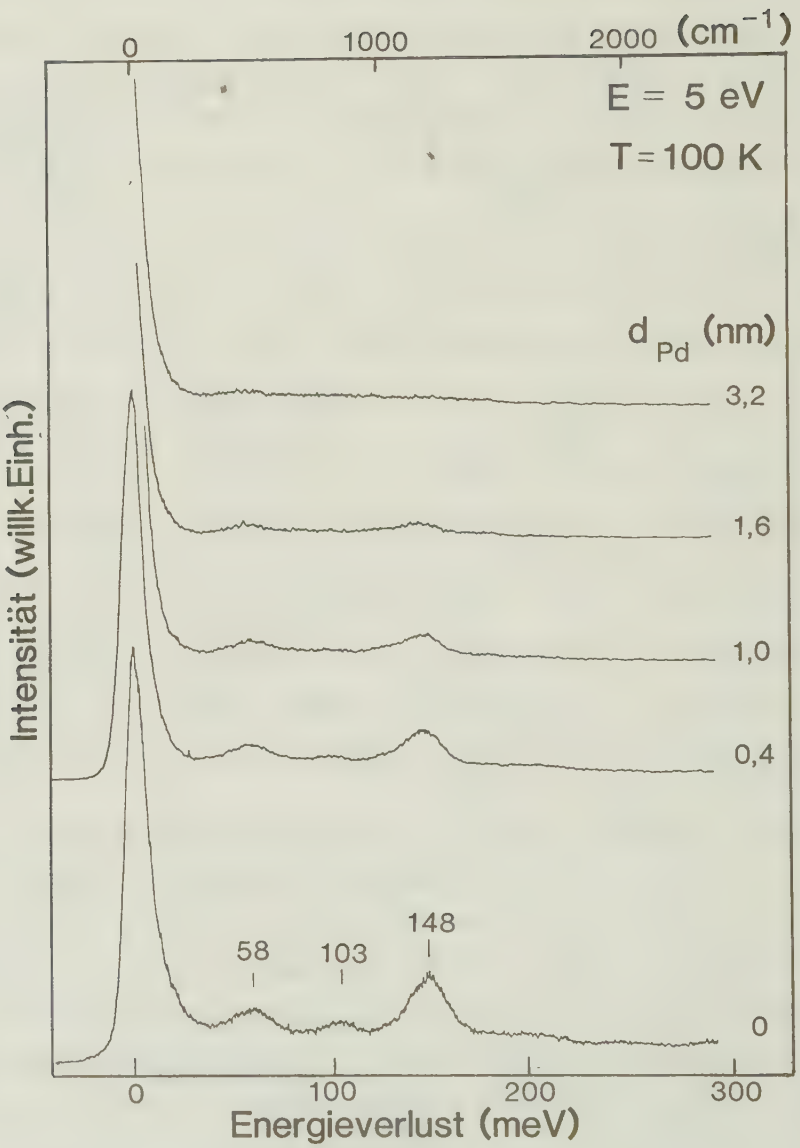


Abb.25 HREEL-Spektren des Systems $Si/SiO_2/Pd$ in Abhängigkeit der Pd-Schichtdicke d_{Pd} , aufgenommen mit E_p = 5 eV bei 100 K.

grunds zu erkennen. Bei einer Schichtdicke von 3,2 nm Pd (oberstes Spektrum) sind die FKP fast völlig aus dem Spektrum verschwunden.

6.2 Adsorption von CO

Bei einer effektiven Schichtdicke von 3,2 nm Pd auf natürlichem Oxid wurde die Probe bei 100 K mit 10^{-5} mbarsec CO behandelt. Das zugehörige HREELS-Spektrum in Abb.26 zeigt einen Verlust bei 41 meV und einen Doppelpeak bei 243 meV und 257 meV. Aufgrund von Messungen mit Infrarotspektroskopie /20/ kann der Verlust bei 41 meV der Pd-C-Schwingung und die beiden Verluste bei 243 meV und 257 meV C-O-Streckschwingungen zugeordnet werden.

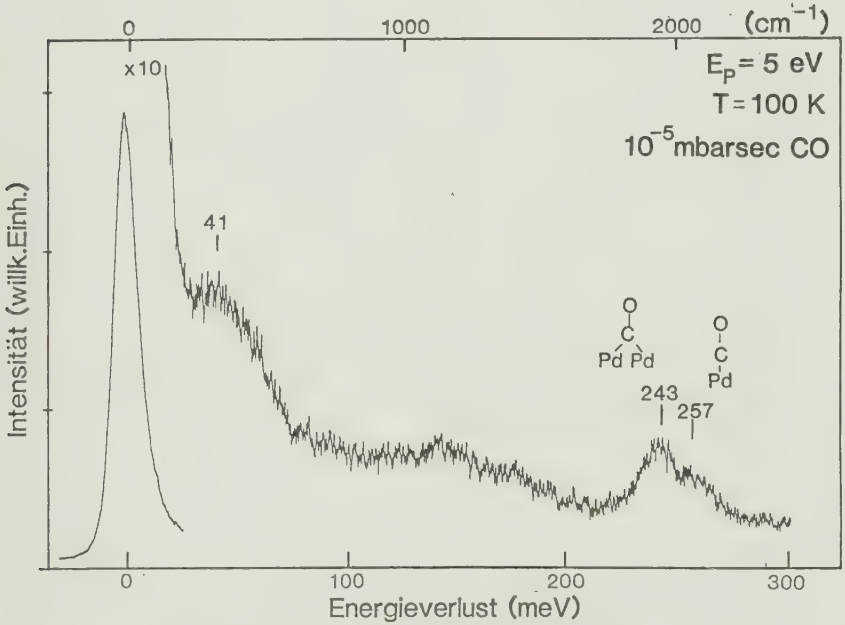


Abb.26 HREEL-Spektrum des Systems Si/SiO_2/3,2 nm Pd nach Angebot von 10^{-5} mbarsec CO bei 100 K, aufgenommen mit E_p = 5 eV bei 100 K

In Abb.27 sind die UPS-Spektren vor (——) und nach (...) der Adsortion von CO gezeigt. Gegenüber dem Spektrum vor der Adsorption sieht man bei 8,1 eV und (sehr schwach) bei 11,2 eV unterhalb der Fermienergie E_F zusätzlich Photoemissionspeaks. Durch Vergleich mit den Messungen von Takasu et.al. /23/ kann die Emission bei 11,2 eV dem 4 σ -Molekülorbital des CO und die wesentlich stärkere Emission bei 8,1 eV der Überlagerung des 1π mit dem 5σ -Molekülorbital zugeordnet werden.

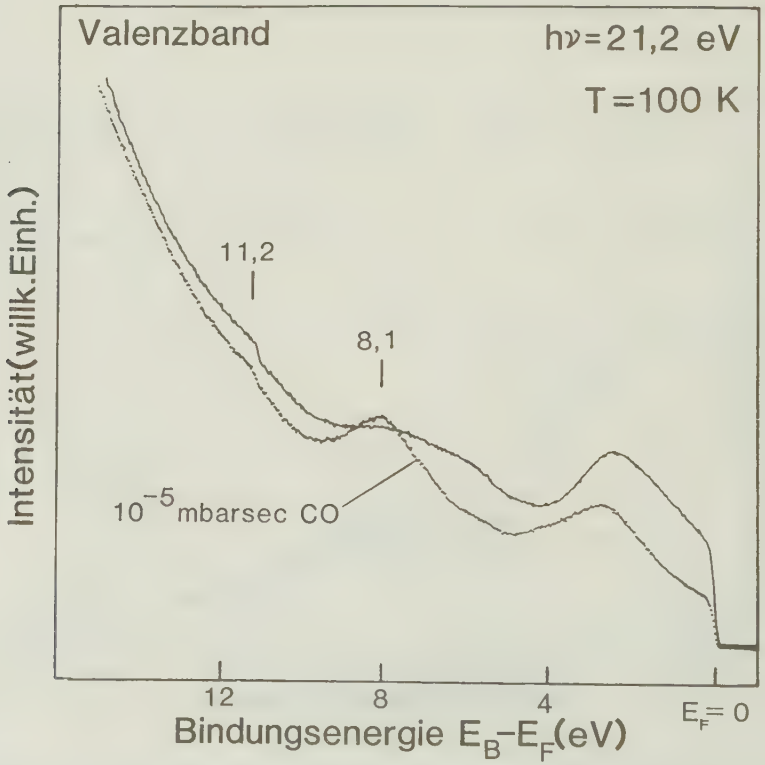


Abb.27 UPS-Spektrum des Systems $Si/SiO_2/3,2$ nm Pd vor und nach Angebot von 10^{-5} mbarsec CO bei 100 K, aufgenommmen mit He-I-Anregung bei 100 K.

6.3 Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur

6.3.1 XPS-Ergebnisse

In Abb.28 sind die XPS-Spektren des Pd $3d_{5/2}$-Niveaus nach dem Aufwärmen der Probe (Si/SiO_2/3,2 nm Pd) auf 300 K sowie nach dem Tempern bei Temperaturen zwischen T_T = 400 K und T_T = 720 K gezeigt. Die Temperzeit betrug jeweils 5 min; die Meßtemperatur war 300 K. Die Intensität aus dem Pd-$3d_{5/2}$-Niveau sinkt nach dem Tempern bei 400 K. Gleichzeitig bildet sich bei ca 336,9 eV BE eine Schulter aus, deren Intensität bei höheren Temperaturen wächst. Bei 600 K

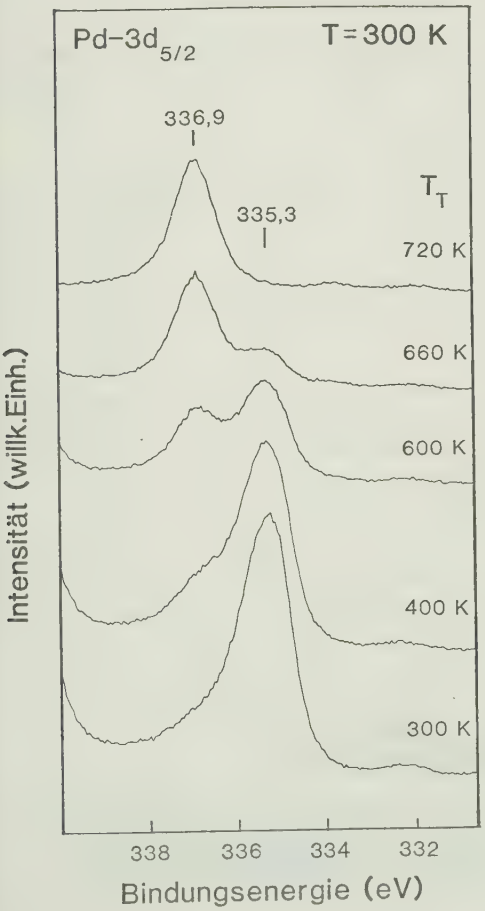


Abb.28 XPS-Spektren des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus vom System Si/SiO_2/3,2 nm Pd in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur T_T, aufgenommen mit Mg-K_α - Anregung bei 300 K.

ist eine ausgeprägte Doppelpeakstruktur zu erkennen, wobei die Intensität bei 335,3 eV BE (Pd^0) stark abgenommen hat. Der zweite Peak bei 336,9 eV BE kann aufgrund der in Kap.5 vorgestellten Messungen am Pd_2Si dem Pd-$3d_{5/2}$ - Niveau im Pd_2Si zugeordnet werden. Dieses Niveau wird im Folgenden Pd(Pd_2Si)-$3d_{5/2}$ genannt. Nach Tempern bei 720 K ist keine Emission aus metallischem Palladium mehr zu sehen. Die Intensität der Emission aus dem Pd(Pd_2Si)-$3d_{5/2}$-Niveau ist kleiner als aus dem ursprünglich vorhandenem Pd^0.

In Abb.29 wird das Spektrum nach Tempern bei 720 K mit dem Spektrum des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus verglichen, welches nach dem Aufdampfen von 1,2 nm Pd auf die reine Si(111)-7*7-Oberfläche bei 300 K gemessen wurde (epitaktisches Pd_2Si, vergl. Kap.5). Die außerordentlich gute Übereinstimmung der Spektren zeigt, daß im System $Si/SiO_2/Pd$ beim Tempern Pd_2Si entsteht.

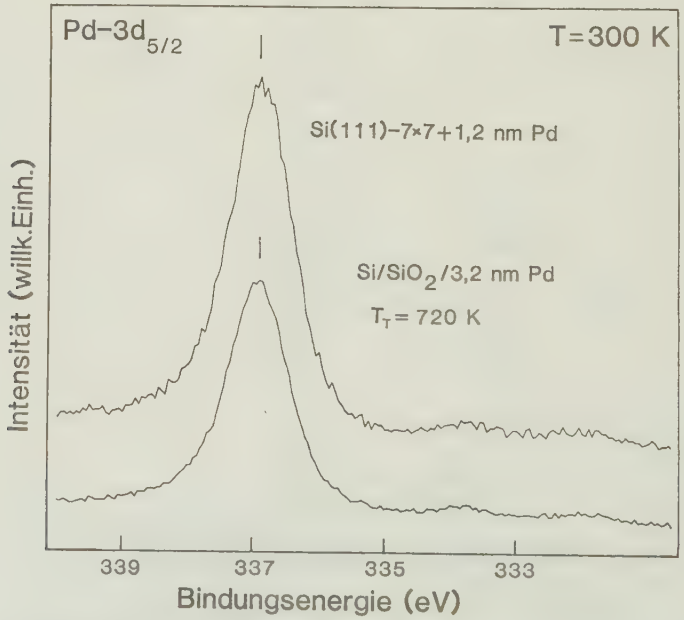


Abb.29 XPS-Spektren des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus einer Pd_2Si-Oberfläche auf Si(111) (oben) und vom System $Si/SiO_2/3,2$ nm Pd nach dem Tempern bei 720 K (unten), aufgenommen mit Mg-K_α - Anregung bei 300 K.

Die XPS-Spektren des Si-2p-Niveaus bei 100 K und nach Tempern bei 720 K sind in Abb.30 gezeigt. Die Energieskala ist auf den Wert des Si-2p-Niveaus im reinen Silizium bezogen. Nach dem Tempern vergrößert sich die Energiedifferenz $\Delta E(Si\text{-}2p)$ und beträgt, wie in Abb.30 zu sehen, nach dem Tempern bei 720 K wieder 4,0 eV. Die Energiebreite der Si-2p-Emission aus dem Oxid verkleinert sich wieder und die Intensität aus dem Si-2p-Niveau steigt insgesamt erheblich an.

Die Spektren vor dem Aufdampfen von Pd (Abb.22) und nach dem Tempern bei 720 K (Abb.30) sind nahezu identisch.

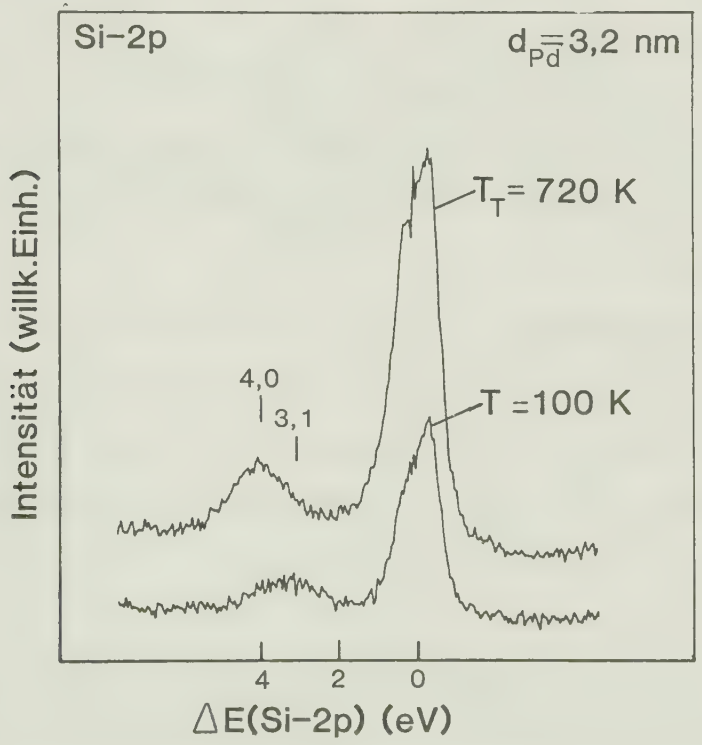


Abb.30 XPS-Spektren des Si-2p-Niveaus vom System Si/SiO_2/3,2 nm Pd vor (unten, Meßtemperatur 100 K) und nach (oben, Meßtemperatur 300 K) dem Tempern bei 720 K, aufgenommen mit Mg-K_α -Anregung.

In Abb.31 und 32 sind die Ergebnisse aus den XPS-Messungen zusammengefaßt. Als Abszissen wurden im linken Teil der Abbildungen jeweils die aufgedampfte Schichtdicke Pd, im rechten Teil die Temper-Temperatur gewählt. In Abb.31 sind als Ordinaten der drei Kurven die XPS-Intensitäten der Linien Pd^{o}-$3d_{5/2}$, $Pd(Pd_2Si)$-$3d_{5/2}$ und Si-2p aufgetragen. Bei steigender Pd-Schichtdicke erkennt man eine Zunahme des Pd^{o}-Signals (x) und eine Abnahme des Si-2p-Signals (Δ), während bei steigender Temperatur genau der umgekehrte Verlauf zu beobachten ist. Ab 400 K ist Emission aus dem $Pd(Pd_2Si)$-$3d_{5/2}$ - Niveau im Spektrum sichtbar (o), dessen Intensität jedoch zunächst nahezu konstant bleibt. Erst ab einer Temperatur von 550 K nimmt das $Pd(Pd_2Si)$-$3d_{5/2}$ - Signal wesentlich zu, bis es ab 720 K wieder konstant bleibt. Bei dieser Temperatur war im Spektrum keine Emission aus dem Pd^{o}-Niveau zu sehen.

In Abb.32 ist als Ordinate die oben eingeführte Energiedifferenz ΔE(Si-2p) aufgetragen, die beim natürlichen Oxid vor dem Aufdampfen 4,0 eV betrug. Bei einer Schichtdicke von 3,2 nm Pd hat sich dieser Wert um 0,9 eV auf 3,1 eV verringert (vergl. Abb.22). Die Änderung von ΔE(Si-2p) ist bei kleinen Schichtdicken d<1 nm am größten. Nach dem Aufwärmen auf 300 K nimmt ΔE(Si-2p) wieder zu und erreicht bei 450 K bereits 3,9 eV. Ab 720 K beträgt ΔE(Si-2p) wieder 4,0 eV und ist somit identisch zum Ausgangswert im natürlichen Oxid (vergl. Abb.30). Der größte Teil dieser Verschiebung findet also bei Temperaturen T<450 K statt.

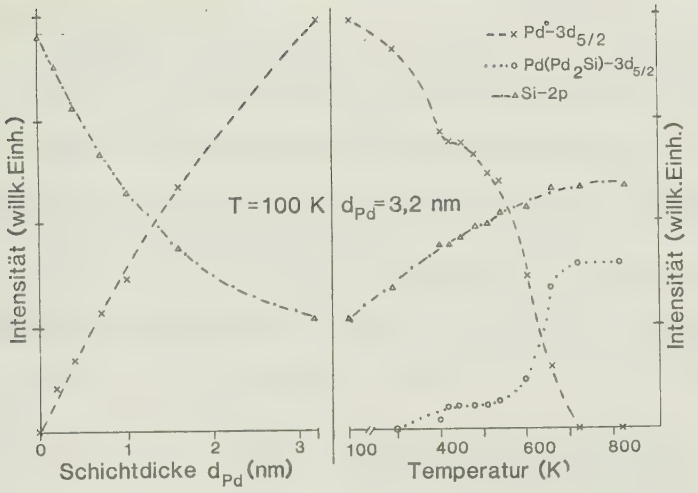


Abb.31 XPS-Intensitäten der Emission aus dem $Pd^{o}-3d_{5/2}$ - Niveau in metallischem Palladium Pd^{o}, dem $Pd(Pd_2Si)-3d_{5/2}$ - Niveau im Palladiumsilizid Pd_2Si sowie aus dem Si-2p-Niveau, aufgenommmen am System $Si/SiO_2/Pd$. Im linken Teil sind die Intensitäten in Abhängigkeit der Pd-Schichtdicke d_{Pd} aufgetragen (Meßtemperatur 100 K), während sie im rechten Teil in Abhängigkeit der Temper-Temperatur aufgetragen sind, wobei die Temperzeit jeweils 5 min betrug und die Messung bei 300 K erfolgte.

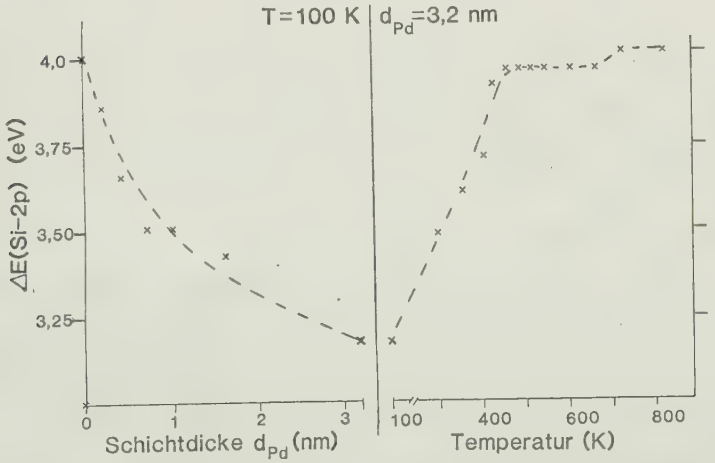


Abb.32 Energiedifferenz $\Delta E(Si-2p)$ zwischen den Si-2p-Niveaus in reinem Silizium und seinem Oxid als Funktion der Pd-Schichtdicke (links, Meßtemperatur 100 K) bzw. der Temper-Temperatur (rechts, Meßtemperatur 300 K).

6.3.2 UPS-Ergebnisse

Die Spektren aus der mit He-I-Strahlung angeregten Photoemission sind in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur in Abb.33 gezeigt. Schon nach dem Tempern bei 400 K sind die beiden Sauerstoffbänder bei 7,2 und 11,6 eV BE unterhalb des Ferminiveaus E_F zu sehen (Abb.33a). Die Intensität der Emission aus dem Pd-d-Band bei 2,5 eV BE nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Das Maximum verschiebt sich dabei zu 2,9 eV BE. Gleichzeitig wird die Emission aus den Sauerstoffbändern wesentlich intensiver.

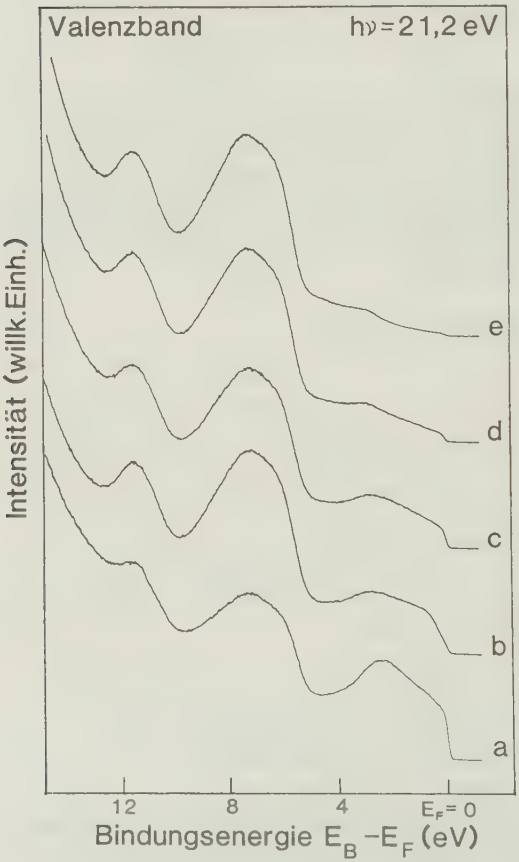


Abb.33 UPS-Spektren des Systems $Si/SiO_2/3,2$ nm Pd in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur T_T, aufgenommmen mit He-I-Anregung bei 300 K.
(a) 400 K (b) 510 K
(c) 600 K (d) 660 K
(e) 820 K

6.3.3 HREELS-Ergebnisse

In Abb.34 sind die HREEL-Spektren verschiedener Adsorptions- und Desorptionszyklen von CO für Temper-Temperaturen zwischen 400 K und 820 K gezeigt. Nach dem Tempern bei 400 K (Abb.34a) sind die charakteristischen CO-Schwingungen aus dem Spektrum verschwunden, während die FKP erneut zu erkennen sind (vergl.Abb.26). Alle drei Verluste sind gegenüber den Werten am SiO_2 um 3-4 meV verschoben. Wieder ist der Peak bei 148 meV der intensivste und der bei 102 meV der schwächste. Da nun bei 300 K gemessen wird, hat sich die Energiebreite im elastischen Peak von 13,5 meV auf 16 meV vergrößert. Nach Angebot von $5 \cdot 10^{-5}$ mbarsec CO (Abb.34b) ist der Verlust bei 54 meV nicht mehr zu erkennen, da die Pd-C-Schwingung bei 41 meV gerade in der niederenergetischen Flanke dieses Verlustes liegt. Die C-O-Streckschwingungen sind gegenüber der Adsorption bei 100 K um 8 bzw 9 meV zu niedrigerer Verlustenergie verschoben (235 meV, 248 meV). Die Doppelpeakstruktur, bei der der Peak mit geringerem Energieverlust intensiver ist, ähnelt der bei 100 K gemessenen.

Nachfolgendes Tempern bei 510 K (Abb.34c) führt wieder zur Desorption von CO und zur Intensitätszunahme der FKP. Erneute Adsorption mit CO ergibt ein ähnliches Spektrum wie Abb.34b, jedoch mit deutlich geringerer Intensität der C-O-Schwingungen. Das Verlustspektrum nach Tempern bei 820 K ist in Abb.34e gezeigt. Es gleicht dem des SiO_2 , wobei jedoch die Verlustintensitäten insgesamt kleiner sind. Nach dem Angebot von sehr hohen Dosen CO (>2 10^{-4} mbarsec) ändert sich an diesem Spektrum nichts.

In Abb.35 sind die Ergebnisse der HREELS-Messungen zusammengefaßt. Als Abszisse wurde wie in Abb.31 und 32 die Schichtdicke Pd bzw. Temperatur gewählt. Nach oben sind die relativen Intensitäten des Fuchs-Kliewer-Phonons bei 148 meV (x) sowie der C-O-Streckschwin-

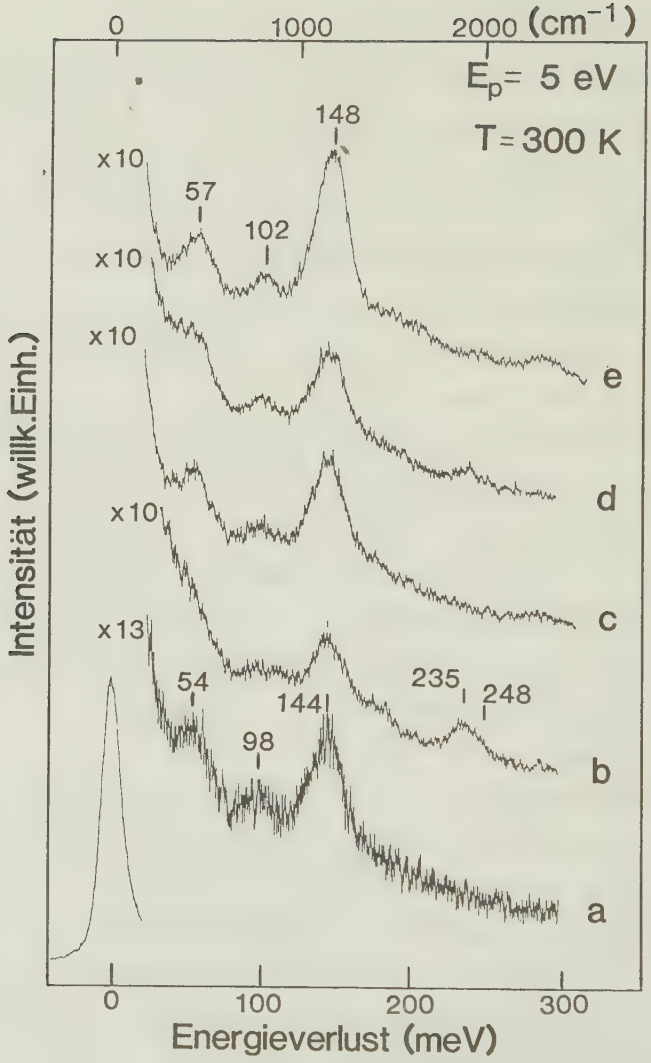


Abb.34 HREEL-Spektren verschiedener Adsorptions- und Desorptions-Zyklen von CO auf dem System Si/SiO_2/3,2 nm Pd, aufgenommen mit E_p = 5 eV bei 300 K
(a) nach Tempern bei 400 K (t=5 min)
(b) nach Angebot von $5*10^{-5}$ mbarsec CO bei 300 K
(c) nach anschließendem Tempern bei 510 K (t=5 min)
(d) nach erneutem Angebot von $5*10^{-5}$ mbarsec CO bei 300 K
(e) nach anschließendem Tempern bei 820 K (t=5 min). Erneutes Angebot von CO ergab keine Veränderung.

gungen bei 240 meV (o) aufgetragen. Man erkennt die starke Dämpfung der FKP mit steigender Schichtdicke sowie das erneute Auftauchen dieser Moden nach dem Tempern bei 400 K. Bis 510 K ist keine weitere Zunahme zu beobachten. Bei höheren Temperaturen erfogt ein weiterer Anstieg. Der steile Intensitätsabfall der C-O-Schwingung mit steigender Temperatur wird um 400 K ebenfalls von einem leichten Plateau unterbrochen. Nach Tempern bei 660 K ist keine C-O-Schwingung mehr im Spektrum zu erkennen.

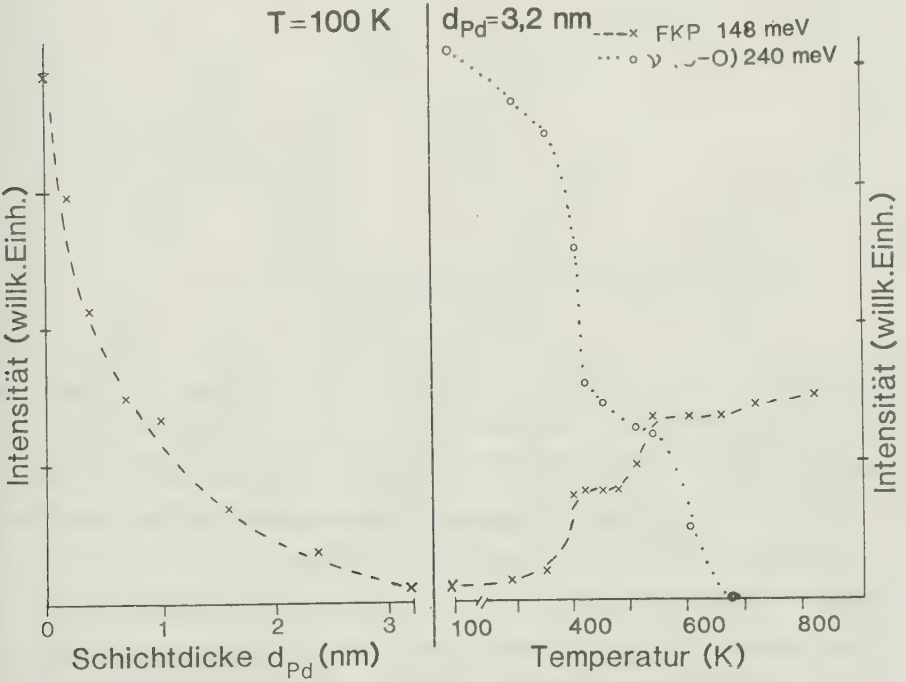


Abb.35 HREELS-Intensitäten des FKP bei 148 meV sowie der C-O-Streckschwingung bei 240 meV, bezogen auf den elastischen Peak. Die Intensitäten sind in Abhängigkeit der Pd-Schichtdicke d_{Pd} (links, Meßtemperatur 100 K) bzw. der Temper-Temperatur (rechts, Meßtemperatur 300 K) aufgetragen.

6.4 Einfluß der unterschiedlichen Präparationsverfahren des natürlichen Oxids

Es wurden drei verschiedene Präparationen zur Reinigung des natürlichen Oxids durchgeführt:

1. Mehrfaches Heizen bis 850 K ("geheiztes Oxid")
   (t = 5 min)

2. Heizen bis 850 K ("gesputtertes Oxid")
   (t = 5 min)
   Sputtern mit Ar^+ : E_0=500 eV
   t=30 min
   I(Ion)=0,5µA
   T = 300 K
   Heizen bis 850 K (t = 2 min)

3. wie 2., jedoch zum Schluß Heizen bis 1100 K (t = 2 min).

Die in Kap.6.1-6.3 geschilderten Messungen wurden mit einer geheizten Probe (Präparationsverfahren 1) durchgeführt. Bei dem Meßzyklus mit der gesputterten Probe (Präparations-verfahren 2) ergaben sich qualitativ dieselben Effekte wie bei der geheizten: Die gemessenen BE in den XPS- und UPS-Spektren und die Energieverluste in HREELS waren gut reproduzierbar. Es zeigten sich jedoch Unterschiede in der Schichtdicken- bzw. Temperatur-Abhängigkeit. Im folgenden werden einige Messungen aus dem Meßzyklus mit der gesputterten Probe vorgestellt und mit den Ergebnissen aus Kap.6.1-6.3 verglichen.

In Abb.36 werden die Valenzbänder (aufgenommen mit He-I-Strahlung) des geheizten (——) und gesputterten Oxids (...) verglichen.

Man erkennt beim gesputterten Oxid einen deutlich flacheren Abfall an der Valenzbandoberkannte. Die Maxima der Sauerstoffbänder liegen an derselben Stelle.

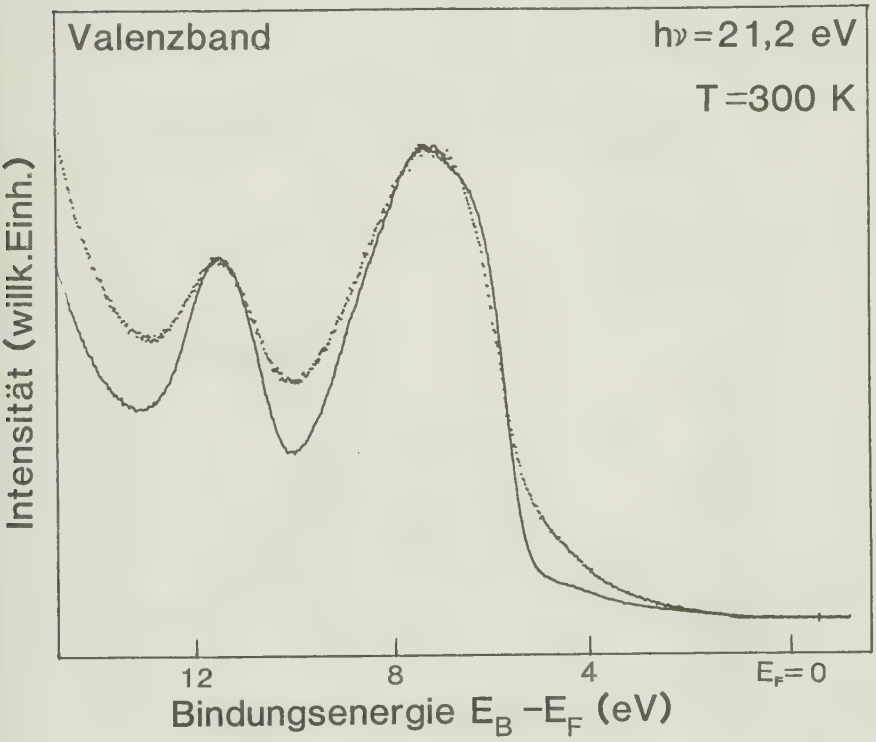


Abb.36 UPS-Spektren von oxidierten Si(111)-Einkristallen, aufgenommen mit He-I-Anregung bei 300 K. Die unterschiedliche Präparation der natürlichen Oxide (—— geheizt, ... gesputtert) wird im Text erklärt.

Abb.37 zeigt die Si-2p-Niveaus des gesputterten Oxids vor und nach dem Aufdampfen von 0,2 nm Pd bei 100 K. Die in Kap.6.1 eingeführte Energiedifferenz ΔE(Si-2p) beträgt vor dem Aufdampfen 3,8 eV, danach 3,1 eV. Dieser Wert wurde beim geheizten Oxid erst bei Schichtdicken um 1,5 nm erreicht, d.h. die Verringerung der Energiedifferenz erfolgt beim gesputterten Oxid schon bei wesentlich kleineren Pd-Schichtdicken.

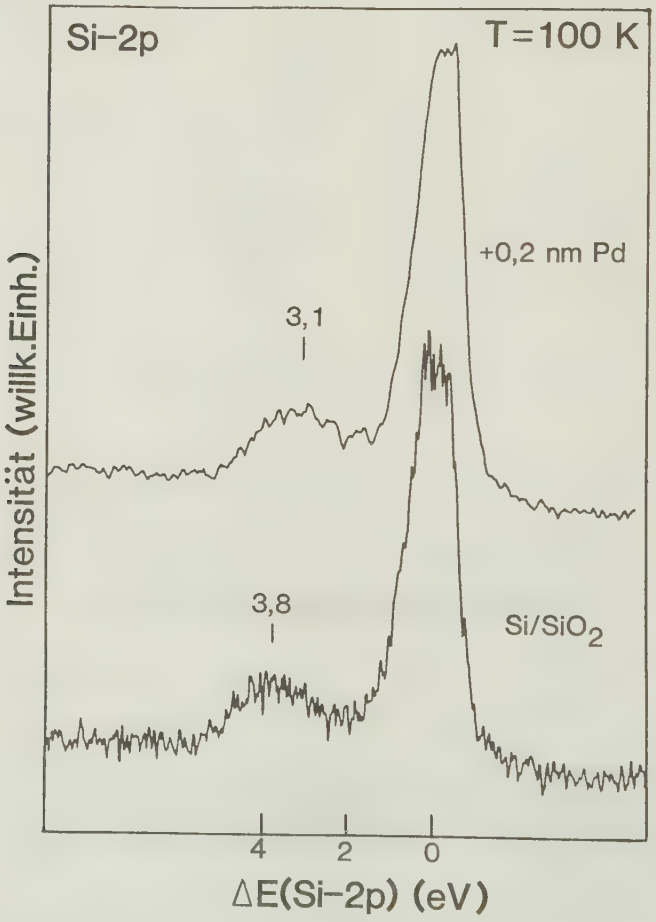


Abb.37 XPS-Spektren des Si-2p-Niveaus des gesputterten Oxids vor (unten) und nach (oben) dem Aufdampfen von 0,2 nm Pd bei 100 K, aufgenommen mit Mg-Kα-Anregung bei 100 K.

In Abb.38 ist das Valenzband nach dem Aufdampfen von 2,2 nm Pd bei 100 K (unteres Spektrum) und nach dem Aufwärmen auf 300 K (oberes Spektrum) gezeigt. Bei 100 K sind nur kleine Anteile der Emission aus Sauerstoffbändern zu sehen. Bei dieser Schichtdicke sind auch die FKP im HREEL-Spektrum verschwunden. Schon nach dem Aufwärmen auf 300 K findet Photoemission aus den Sauerstoffbändern bei 7,4 eV und 11,1 eV statt (oberes Spektrum). Dies konnte beim geheizten Oxid nicht beobachtet werden. Dort war erst nach dem Tempern bei 400 K Emisssion aus den Sauerstoffbändern zu sehen.

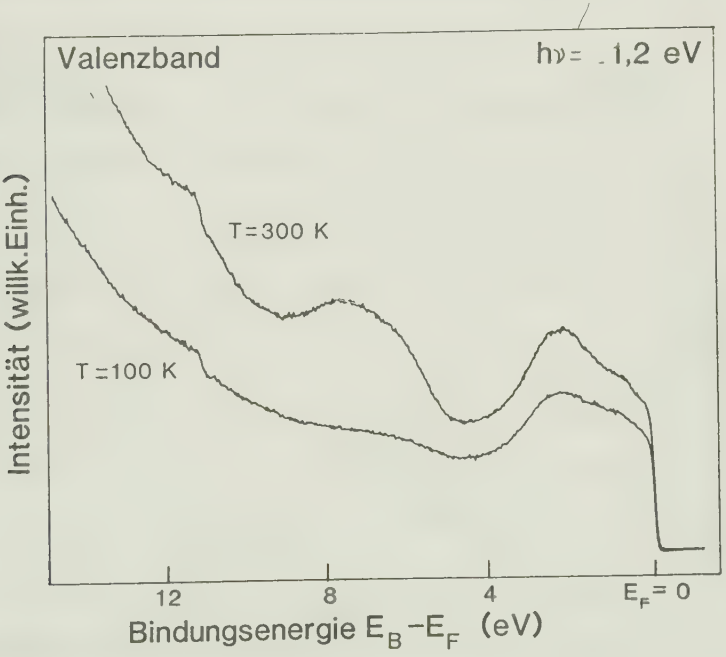


Abb.38 UPS-Spektren des Systems Si/SiO_2/2,2 nm Pd bei 100 K und nach dem Aufwärmen auf 300 K, aufgenommen mit He-I-Anregung. Das natürliche Oxid wurde vor dem Aufdampfen von Pd gesputtert.

Unterschiedliches Temperaturverhalten ist auch im XPS-Spektrum zu beobachten: In Abb.39 sind die Pd-$3d_{5/2}$-Niveaus der mit 2,2 nm Pd belegten, gesputterten Probe bei 100 K (——) und nach dem Temperr bei 420 K (...) gezeigt. Das Spektrum bei 100 K ist identisch mit dem der geheizten Probe bei 100 K. Nach Tempern auf 420 K zeigt die gesputterte Probe eine Doppelpeakstruktur mit gleichhoher Intensitäten. Die BE und Intensitäten stimmen mit den Werten überein, die am geheizten Oxid nach Tempern auf 600 K gemessen wurden. Wie Abb.28 zeigt, ist beim geheizten Oxid nach Tempern auf 400 .. erst eine kleine Schulter auf der höherenergetischen Seite des Pd^0-Peaks zu sehen.

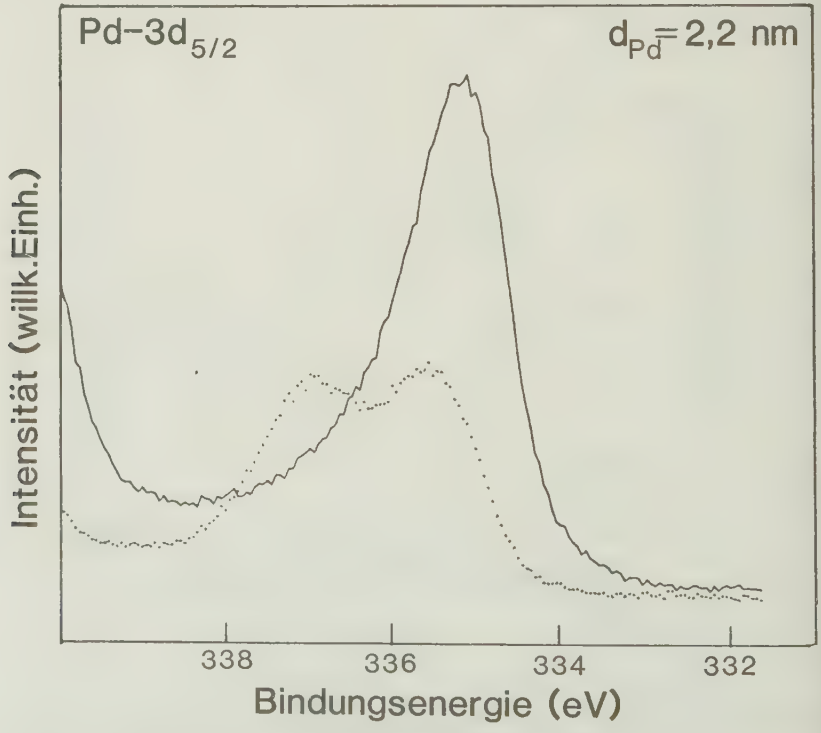


Abb.39 XPS-Spektren des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus vom System Si/SiO_2/2,2 nm Pd bei 100 K (——) und nach dem Tempern bei 420 K (..., Meßtemperatur 300 K), aufgenommen mit Mg-K_α - Anregung. Das natürliche Oxid wurde vor dem Aufdampfen von Pd gesputtert.

Noch größer sind die Unterschiede bei Messungen mit einer gemäß Präparationsverfahren 3 vorbehandelten Probe: Auch durch sehr große Schichtdicken Pd (bis 13 nm) gelang es nicht, die FKP im HREEL-Spektrum merklich zu dämpfen. Die Energiedifferenz ΔE(Si-2p) betrug nach dem Aufdampfen von 9 nm Pd nur noch 2,9 eV. Das ist der niedrigste Wert, der bei den beschriebenen Experimenten erreicht wurde.

6.5 Messungen in Abhängigkeit von der Zeit

Bei den in Kap.6.3 beschriebenen Experimenten wurde die Probe bei verschiedenen Temperaturen nacheinander jeweils 5 min getempert. Um die Kinetik der Diffusion zu erfassen, wurde die Zeitabhängigkeit der Änderung in den Spektren bei unterschiedlichen, jedoch konstant gehaltenen Temperaturen T_T untersucht. Dabei mußte für jede Temperatur eine neue Probe mit identischen Anfangsbedingungen präpariert werden. Alle Proben wurden dazu aus einem mit natürlichem Oxid bedecktem, (111)-orientiertem Si-Wafer herausgeschnitten und nach dem Einschleusen ins UHV auf 850 K geheizt. Anschließend wurde bei T_{Probe} = 100 K jeweils 1,6 nm Pd aufgedampft. Die anschließend gemessenen Pd-Intensitäten der verschiedenen Proben im XPS waren bis auf $\pm$ 5% identisch. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Geometrie der Anordnung Probe-Spektrometer bei allen Messungen konstant blieb.

Nach dem Aufdampfen wurde jede Probe zunächst auf die gewünschte Temperatur (450 K $\leq T_T \leq$ 650 K) gebracht und sofort wieder auf T<330 K abgekühlt ("Flash"). Aufwärmen und Abkühlen dauerte ungefähr 15 sec. Die anschließenden Temperzyklen waren bei den verschiedenen Proben bzw. Temperaturen unterschiedlich lang. Nach jedem Tempern wurden die Si-2p und Pd-3d-Niveaus mit XPS bei 300 K spektroskopiert. Der Untergrund in den Pd-Spektren wurde vor dem

Aufdampfen vermessen und ist in allen nachfolgend gezeigten Spektren bereits abgezogen.

In Abb.40 sind die Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus einer Probe nach dem Aufdampfen von 1,6 nm Pd (Abb.40a) sowie nach dem Flashen auf 590 K gezeigt (Abb.40b). Man erkennt die charakteristische Doppelpeakstruktur von Pd^{o} und $Pd(Pd_2Si)$-$3d_{5/2}$. Die Intensität des Pd^{o}-Peaks beträgt nach dem Flash ziemlich genau die Hälfte seines ursprünglichen Wertes. Die Experimente bei den anderen Temperaturen (450 K $\leq T_T \leq$ 650 K) lieferten folgendes überraschende Ergebnis: Die Pd-$3d_{5/2}$ - Spektren sahen nach dem kurzen Flash unabhängig von der Temperatur weitgehend identisch aus. Erst bei nachfolgendem Tempern zeigten sich nach längeren Zeiten Unterschiede: Bei T_T=450 K veränderte sich das Pd-$3d_{5/2}$ - Spektrum auch durch lange Temperzeiten (t>300 min) nicht. Oberhalb von T_T=550 K konnte durch längeres Tempern eine Veränderung im Spektrum beobachtet werden. In Abb.40c-g sind die Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus in Abhängigkeit von der Temperzeit für den Fall T=590 K gezeigt. Mit zunehmender Zeit nimmt der Pd^{o}-Peak ab und der $Pd(Pd_2Si)$-$3d_{5/2}$ - Peak zu. Nach insgesamt 320 min bei 590 K (Abb.40g) ist keine Emission mehr aus metallischem Palladium zu sehen.

In Abb.41 sind die Pd^{o}-Intensitäten der einzelnen Proben in Abhängigkeit von der Temperzeit bei den entsprechenden Temperaturen aufgetragen. Wie anfangs erwähnt, waren die Pd^{o}-Intensitäten nach dem Aufdampfen weitgehend identisch. Sie wurden daher nicht in das Diagramm aufgenommen, d.h. der erste Punkt (links oben im Diagrammm) für jede Kurve entspricht der Pd^{o}-Intensität nach dem Flash. Wie man sieht und wie oben bereits angeführt, ist diese Intensität für alle Temperaturen in etwa gleich. Danach fallen die Kurven ab, und zwar mit höherer Temperatur steiler. Für Temperaturen T<590 K wurde das Experiment nach 600 min abgebrochen. Wie man

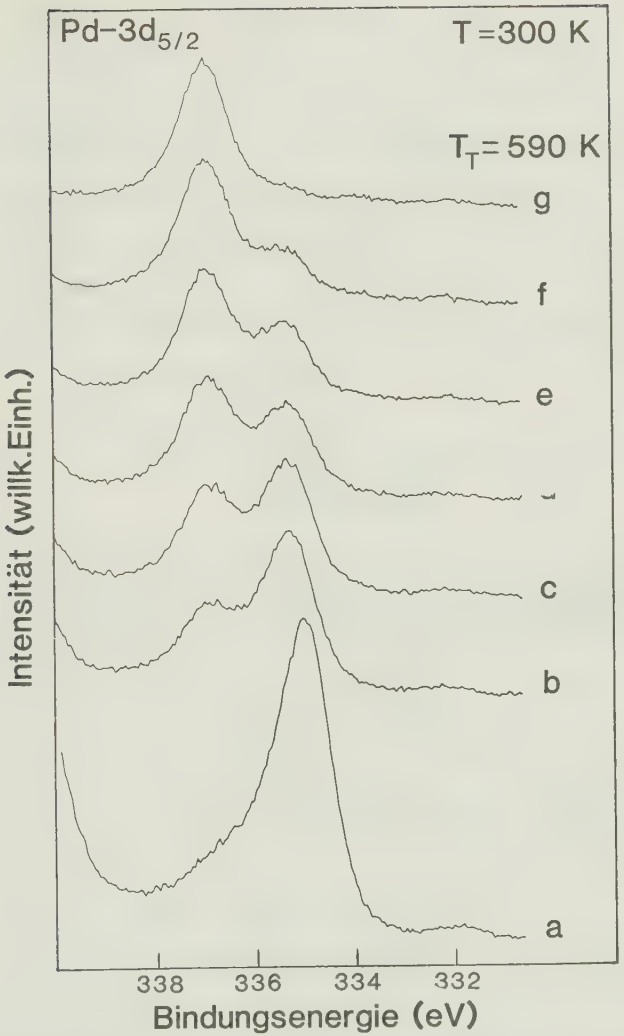


Abb.40 XPS-Spektren des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus vom System Si/SiO_2/1,6 nm Pd in Abhängigkeit von der Temperzeit t bei 590 K, aufgenommen mit Mg-K_α-Anregung bei
(a) 100 K und (b-g) 300 K
(a) nach Aufdampfen von Pd bei 100 K
(b) nach anschließendem Flash auf 590 K
(c) nach 7 min
(d) nach 30 min
(e) nach 50 min
(f) nach 110 min
(g) nach 320 min

durch logarithmische Auftragung erkennen kann, entspricht der Verlauf der Kurven nicht exakt dem einer e-Funktion, da die Kurven anfangs zu steil abfallen. Wegen der dabei relativ großen Fehler in der Eichung (Reproduzierbarkeit der XPS-Intensitätsmessung) soll dieser Bereich jedoch nicht weiter beachtet werden. Aus der Abb.41 wurden diejenigen Zeiten τ bestimmt, bei denen die Intensität jeweils auf 1/e abgefallen ist. In Abb.42 ist $\ln\tau$ gegen die reziproke Temperatur 1/T aufgetragen. Es ergibt sich ein im Rahmen der Meßgenauigkeit linearer Verlauf mit Steigung

$$E_a/k = 18996{,}8\ K$$

$$>>>>> \qquad E_a = 1{,}64\ eV$$

und Achsenabschnitt

$$\ln\tau_o = -27{,}638$$

$$>>>>> \qquad \tau_o = 9{,}9\cdot10^{-13}\ sec$$

$$\text{bzw.} \qquad \nu_o = 1/\tau_o = 1{,}0\cdot10^{12}\ Hz$$

Die dieser Geraden zugrunde liegende Gleichung

$$\ln\tau = \ln\tau_o + E_a/k \cdot 1/T$$

$$\text{bzw.} \qquad \tau = \tau_o \cdot \exp(E_a/kT)$$

wird in Kap.8.3 diskutiert.

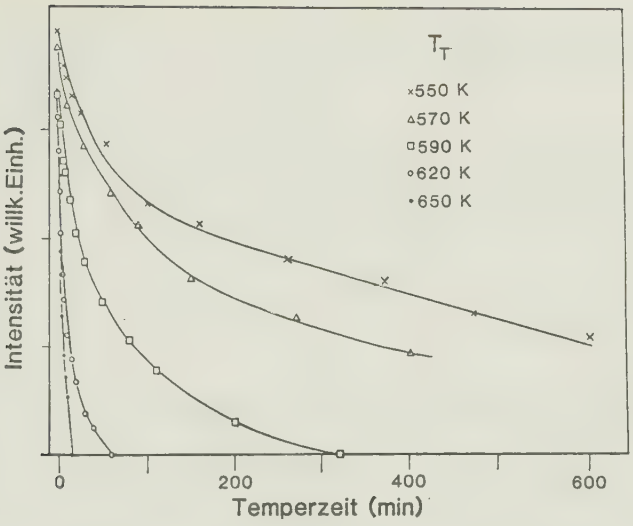


Abb.41 XPS-Intensitäten der Emission aus dem Pd^{O}-$3d_{5/2}$ - Niveau verschiedener Proben Si/SiO_2/1,6 nm Pd in Abhängigkeit von der Temperzeit. Die einzelnen Proben wurden nach identischer Präparation bei verschiedenen Temperaturen getempert.

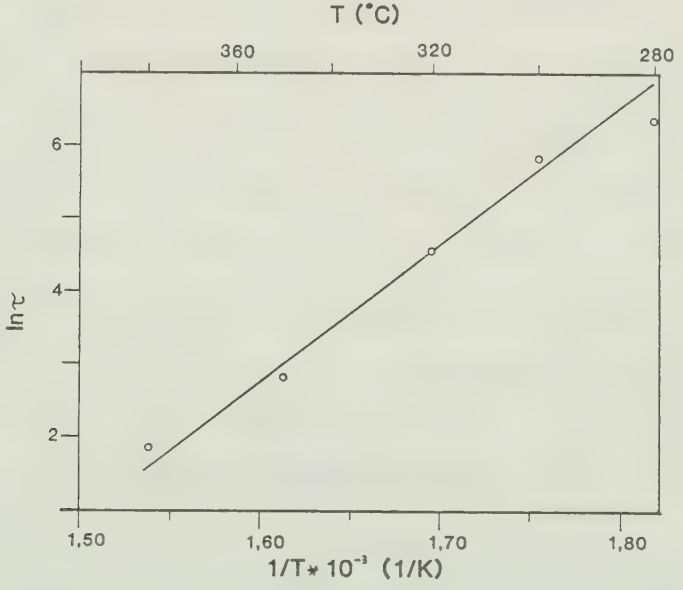


Abb.42 Logarithmische Auftragung der Temperzeiten τ , bei denen die in Abb.22 gezeigten Pd^{O}-Intensitäten auf 1/e abgefallen sind, als Funktion der reziproken Temperatur.

7. Messungen am System Si/Gateoxid/Pd

Das Gateoxid auf Si(100) wurde von K.Dobos, Universität Dortmund hergestellt. Bei einer Oxidationstemperatur von 1230 K wurde der Wafer nacheinander folgenden Gasen ausgesetzt:

25 min H_2/O_2

6 min O_2 trocken

15 min N_2

Die hieraus resultierende Oxiddicke beträgt ca.50 nm .

Nach dem Einschleusen ins UHV wurde die Probe bei 850 K 5 min geheizt und anschließend mit Ar^+ - Ionen gesputtert (E_o = 500 eV, I = 0,4 µA). Abschließend wurde die Probe nochmals 5 min bei 850 K geheizt.

Da die Dicke der Oxidschicht wesentlich größer ist als die Austrittstiefe der Photoelektronen , findet man im XPS-Spektrum nur den Si-2p-Peak des SiO_2 (Abb.43). Durch das Aufdampfen von Pd wird die Intensität des Si-2p-Niveaus deutlich kleiner, seine energetische Lage ändert sich jedoch bis zu einer effektiven Schichtdicke von 3 nm nicht (Abb.43). Bei weiterer Belegung mit Pd verschieben sich sowohl die Rumpfniveaus (gemessen mit XPS) als auch die Valenzbänder (gemessen mit UPS) zu höherer kinetischer Energie. In Abb.44 ist die energetische Lage von folgenden Größen als Funktion der Pd-Schichtdicke aufgetragen: Anstiegsflanke der SE aus dem UPS-Spektrum, Sauerstoff-2p- und Palladium-4d-Bänder aus den UPS-Spektren, Si-2p- und Pd-$3d_{5/2}$ - Niveau aus den XPS-Spektren. Wie zu erkennen ist, verschieben sich zwischen Schichtdicken von 3 nm und 4,5 nm alle genannten Größen zu höherer kinetischer Energie, wenn auch nicht um denselben Betrag. Dies läßt auf eine positive

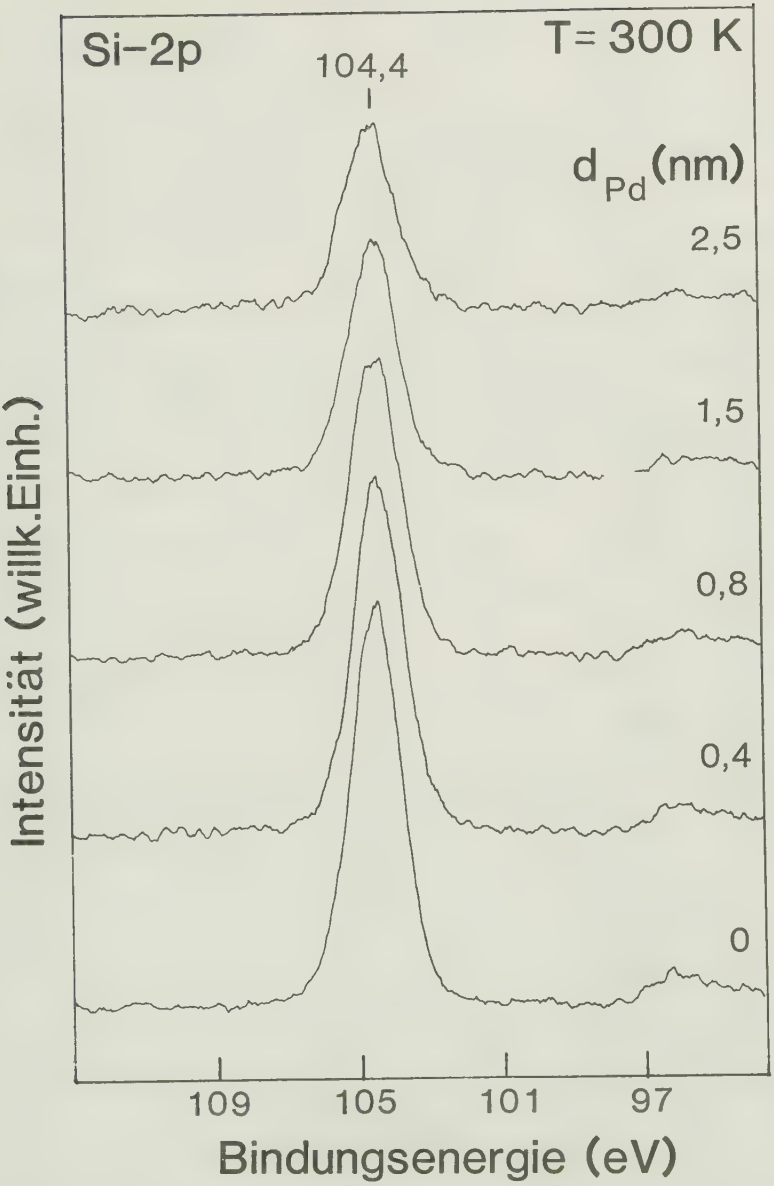


Abb.43 XPS-Spektren des Si-2p-Niveaus im System Si/Gateoxid/Pd in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke d_{Pd} , aufgenommen mit Mg-K_α -Anregung bei 300 K.

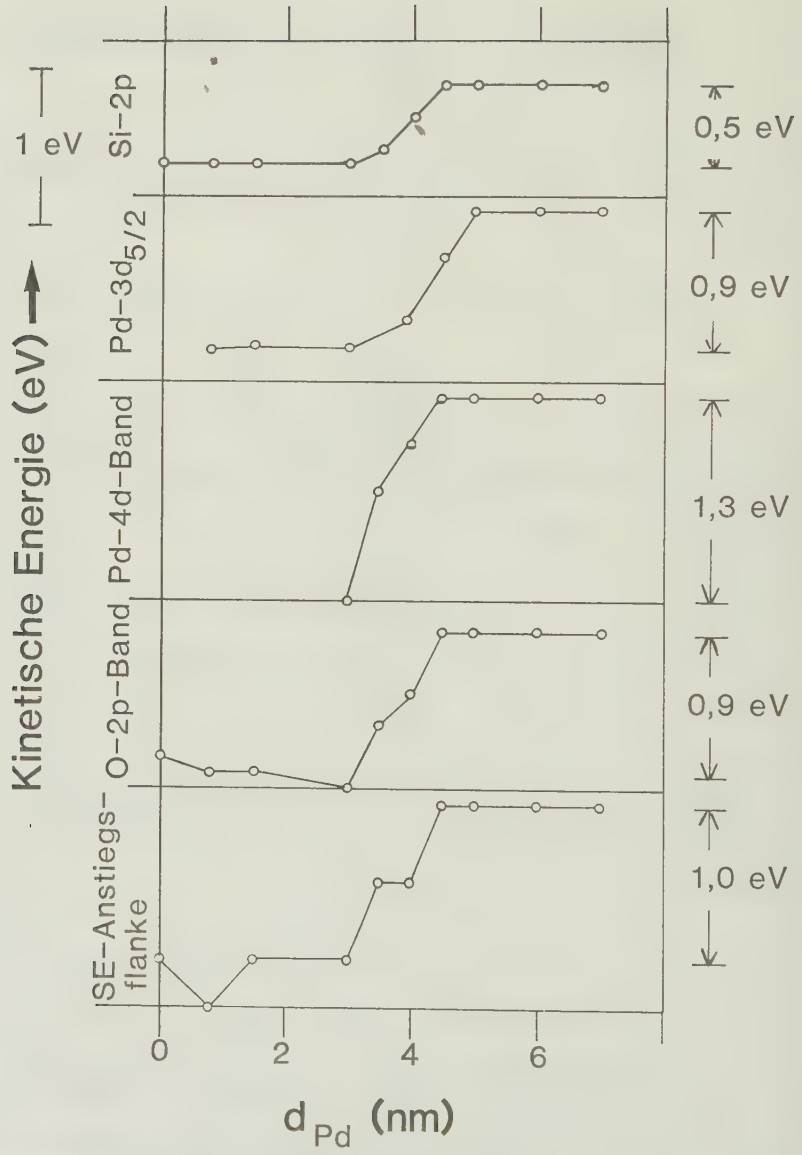


Abb.44 Energetische Lage der SE-Anstiegsflanke, des O-2p-Bandes und des Pd-4d-Bandes aus UPS-Messungen sowie der Pd-$3d_{5/2}$- und Si-2p-Niveaus aus XPS-Messungen, in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke d_{Pd}, für das System Si/Gateoxid/Pd. Für jedes Niveau ist die kinetische Energie nach oben aufgetragen und die Energieverschiebung rechts angegeben.

Aufladung der Probe schließen, die erst durch eine dicke Pd-Schicht abgebaut wird.

Während mit UPS und XPS gut reproduzierbar gemessen werden konnte (wenn es eine Aufladung gab, war diese bei gegebener Schichtdicke sehr konstant !) , war dies mit HREELS nicht möglich : Bis zu einer Belegung von 2,5 nm konnte überhaupt kein Spektrum aufgenommen werden. Die Aufladungen äußerten sich dabei in einem langsamen Anstieg der Intensität im Primärpeak (E_o = 5 eV, $I_{Probe} = 4*10^{-11}$ A). Nach typischerweise 30 sec war die Probe dann so negativ geladen, daß die Elektronen auf einer Äquipotentialfläche vor der Oberfläche umkehrten ("Elektronenspiegel"). Dies konnte durch das sprunghafte Ansteigen der Intensität ($>10^5$ c/s) im elastischen Peak und dem Fehlen jeglicher Verlustpeaks festgestellt werden. Auch trat dann keine Verbreiterung des elastischen Peaks (Δ E=8 meV)auf.

Abb.45a zeigt das HREEL-Spektrum bei einer effektiven Schichtdicke von 3 nm Pd. Im Vergleich zum Spektrum vom natürlichen Oxid fällt auf, daß die FKP nahezu an derselben Stelle im Verlustspektrum zu beobachten sind wie beim natürlichen Oxid (57,100,140 meV). Ihre Intensitäten sind jedoch verschieden. Hier dominiert der 57 meV-Verlust, beim natürlichen Oxid ist stets der 140 meV-Verlust am intensivsten. Außerdem tritt ein zusätzlicher Verlust bei 232 meV auf, der nicht durch Mehrfachverluste erklärt werden kann. Er kann einer Verunreinigung (wie z.B. CO) zugeordnet werden. Durch Aufdampfen von weiteren 2 nm Pd werden die FKP fast vollständig gedämpft (Abb.45b). Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks ist mit 26 meV sehr groß und es ist ein hoher Untergrund im Verlustspektrum zu beobachten.

Nach dem Aufdampfen von insgesamt 7 nm Pd blieb die Oberfläche weiterhin mit Kohlenstoffverbindungen verunreinigt (nachgewiesen

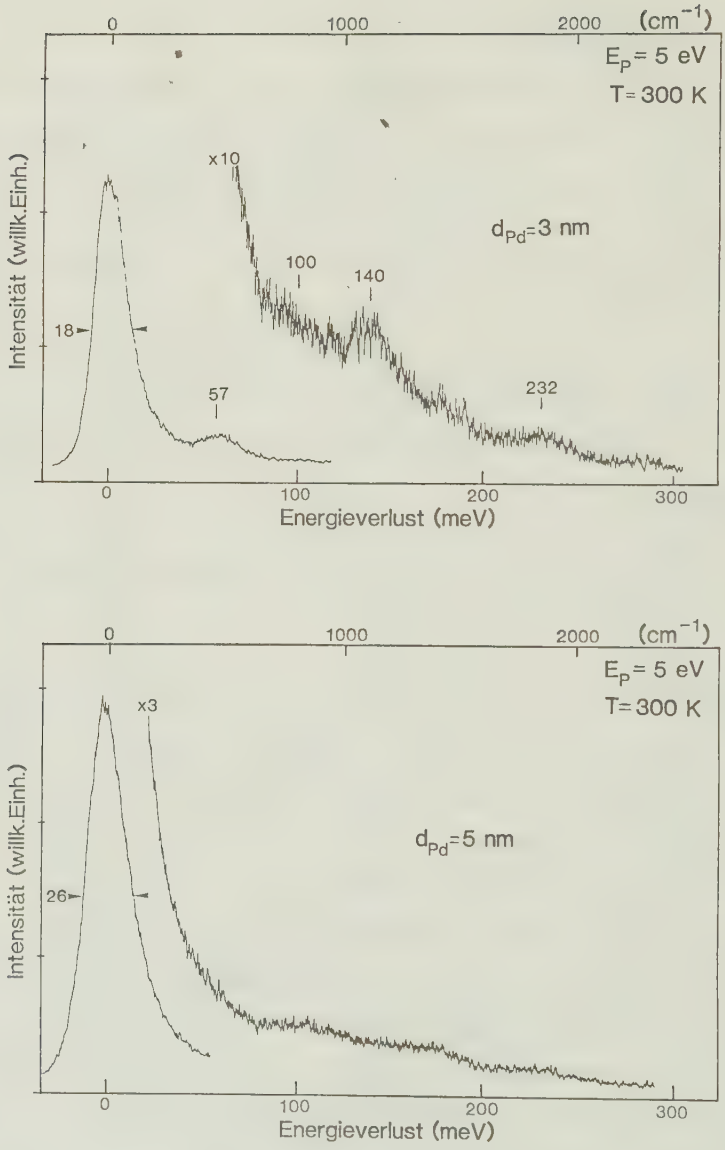


Abb.45 HREEL-Spektren des Systems Si/Gateoxid/Pd nach Aufdampfen von (a) 3 nm Pd und (b) 5 nm Pd, aufgenommen mit E_p = 5 eV bei 300 K.

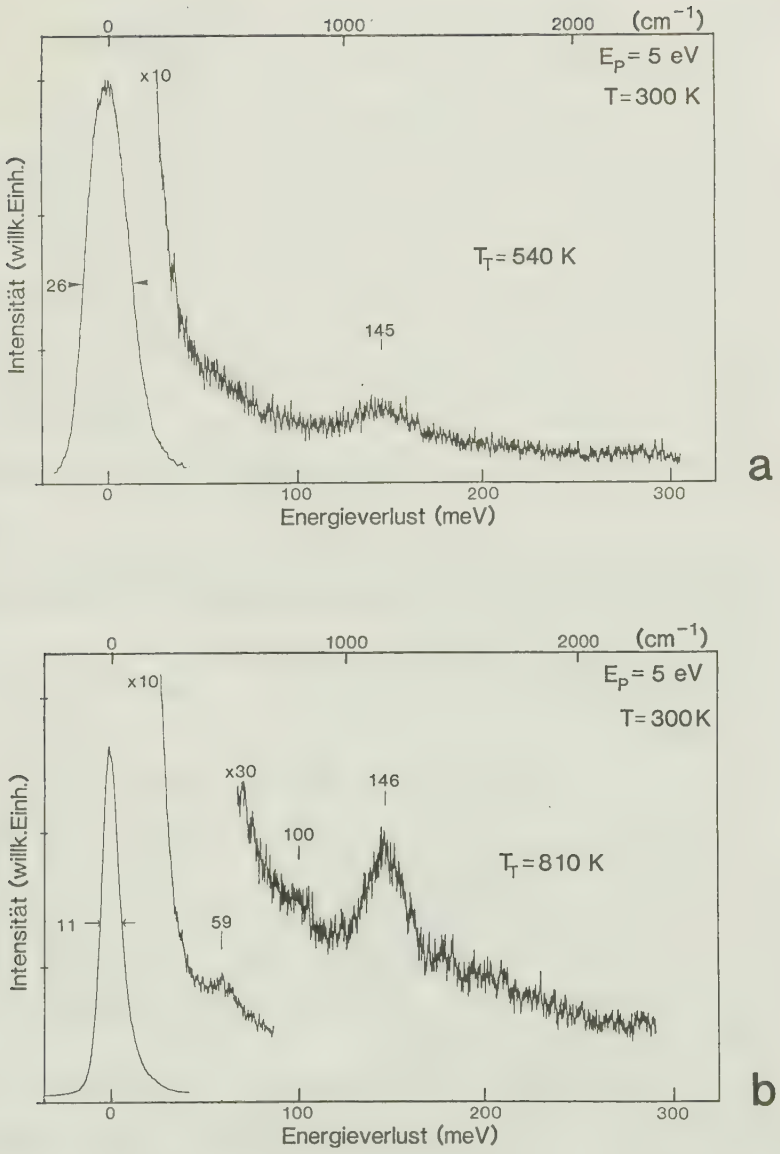


Abb.46 HREEL-Spektren des Systems Si/Gateoxid/7 nm Pd nach Tempern bei (a) 540 K und (b) 810 K, aufgenommen mit E_p = 5 eV bei 300 K.

mit XPS und HREELS). Ihr Ursprung ist ungeklärt, sie konnten jedoch durch Tempern bei T<500 K desorbiert werden.

Das Verlustspektrum nach Tempern bei 540 K ist in Abb.46a gezeigt. Bei 58 meV und 145 meV sind die FKP zu sehen, wobei auffällt , daß der Verlust bei 145 meV am intensivsten ist, d.h. die Intensitätsverhältnisse sind jetzt so wie beim natürlichen Oxid. Die Halbwertsbreite im elastischen Peak ist nach wie vor relativ groß und beträgt ΔE=26 meV. Dies ändert sich nach Tempern bei höheren Temperaturen. In Abb.46b ist das HREEL-Spektrum nach Tempern bei 81[illegible] K gezeigt. Die drei Moden der Phononen sind bei 59 meV, 100 meV und 146 meV zu sehen. Die Halbwertsbreite im elastischen Peak beträgt nur noch 11 meV, d.h. sie ist nur unwesentlich größer als die Halbwertsbreite im geraden Durchschuß (ΔE = 8 meV). Nach Tempern bei T_T>850 K gab es wieder Aufladungen, die die Aufnahme eines HREEL-Spektrums bei 300 K verhinderten.

In Abb.47 sind die UPS-HE-I-Spektren des Valenzbandes nach dem Aufdampfen von 7 nm Pd bei 300 K sowie nach Tempern bei 750 K, 810 K und 870 K gezeigt. Die Meßtemperatur betrug 300 K. Wie schon beim natürlichen Oxid ergab sich nach dem Tempern eine Zunahme der Emission aus den Sauerstoffbändern und eine Abnahme aus dem Pd-d-Band. Im Vergleich zum natürlichen Oxid tritt diese Zu- bzw. Abnahme beim Gateoxid jedoch erst bei etwa 200 K höheren Temperaturen auf. Bemerkenswert ist in Abb.47 außerdem der gestufte Anstieg der Sekundärelektronenflanke.

Auch im XPS-Spektrum war eine merkliche Abnahme des Palladiums erst bei (im Vergleich zum natürlichen Oxid) höheren Temperaturen zu erkennen. In Abb.48 sind die Pd-$3d_{5/2}$-Niveaus des Systems Si/Gateoxid/7 nm Pd nach dem Tempern (t=5 min) bei Temperaturen zwischen 480 K und 970 K gezeigt. Man sieht, daß die Schulter auf

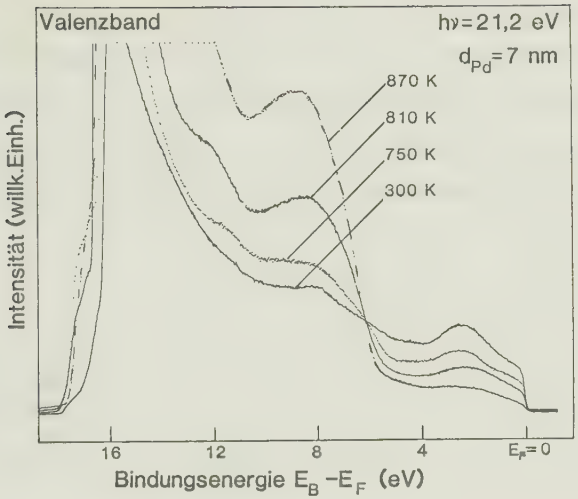


Abb.47 UPS-Spektren des Systems Si/Gateoxid/7 nm Pd in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur T_T (Temperzeit jeweils 5 min), aufgenommen mit He-I-Anregung bei 300 K.

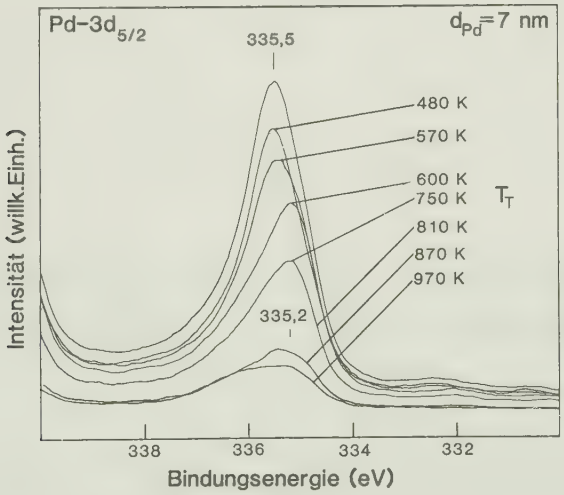


Abb.48 XPS-Spektren des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus vom System Si/Gateoxid /7 nm Pd in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur T_T (Temperzeit jeweils 5 min), aufgenommen mit Mg-K_α -Anregung bei 300 K.

der Seite höherer BE kaum kleiner wird, so daß nach Tempern bei 970 K ein sehr breiter Intensitätsverlauf zu erkennen ist.

In Abb.49 sind die Intensitäten der Pd-$3d_{5/2}$ - und Si-2p-Niveaus gegen Schichtdicke (linker Teil) bzw. Temper-Temperatur (rechter Teil) aufgetragen. Wie beim natürlichen Oxid, nimmt die Intensität

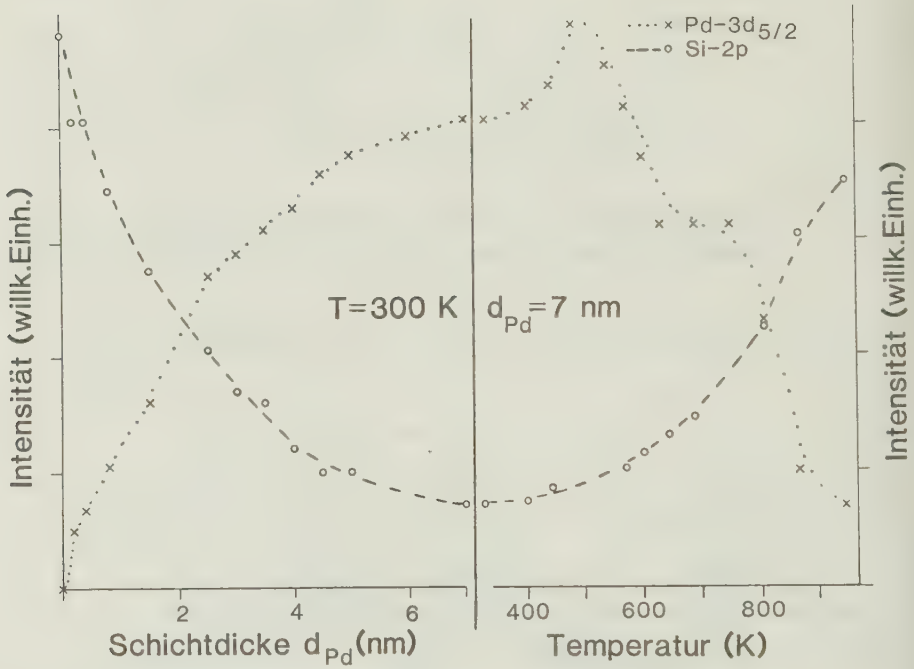


Abb.49 XPS-Intenssitäten der Emission aus dem Pd-$3d_{5/2}$ - Niveau und dem Si-2p-Niveau in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke d_{Pd} (links) bzw. der Temper-Temperatur (rechts), aufgenommen mit Mg-K_α -Anregung bei 300 K.

des Si-2p-Niveaus mit zunehmender Pd-Schichtdicke ab und mit zunehmender Temperatur zu. Der Verlauf der Pd-Intensität mit steigender Temperatur ist uneinheitlich. Bei Temperaturen T>500 K ist eine Abnahme zu beobachten, die von einem Plateau unterbrochen wird. Messungen an anderen Proben aus demselben Wafer ergaben ebenfalls eine Abnahme des Pd-Signals bei steigender Temperatur. Es konnte allerdings keine Abnahme des Signals in Abhängigkeit von der Temperzeit beobachtet werden, wie dies beim natürlichen Oxid der Fall war (vergl. Kap.6.5). Bei allen untersuchten Proben war nach dem Tempern ein Rest Pd im XPS-Spektrum zu beobachten, der auch durch Tempern bei Temperaturen bis T = 1170 K (t=5 min) nicht verschwand.

8. Diskussion

Die in Kap.6 und 7 geschilderten Untersuchungen am System $Si/SiO_2/Pd$ mit XPS, UPS und HREELS wurden durch systematische Variation folgender Parameter durchgeführt: Pd-Schichtdicke, Temper-Temperatur, Temperzeit und Art des Oxids.

Die schichtdickenabhängigen Messungen erfolgten jeweils bei konstanter Temperatur: Aufdampf- und Meß-Temperatur betrugen bei den Messungen am natürlichen Oxid 100 K (vergl.Kap.6.1), während das Gateoxid bei 300 K bedampft und untersucht wurde (vergl. Kap.7). Nach Erreichen der endgültigen Pd-Schichtdicke (3,2 nm beim natürlichen Oxid, 7 nm beim Gateoxid) wurde die so hergestellte Probe in Abhängigkeit der Temper-Temperatur untersucht. Im Gegensatz dazu wurde für die zeitabhängigen Messungen für jede Temperatur eine neue Probe hergestellt (d = 1,6 nm ; Aufdampf-Temperatur 100 K), die dann in Abhängigkeit von der Temperzeit bei 300 K untersucht wurde. All diese Experimente wurden mit sowohl mit im UHV verschieden präparierten natürlichen Oxiden (vergl. Kap.6.4) als auch mit technisch herstelltem Gateoxid (vergl. Kap.7) durchgeführt.

Ziel der Untersuchungen war es, herauszufinden, wie die Diffusion von Palladium von den oben genannten Parametern abhängt und auf welchen Mechanismen sie beruht. In diesem Kapitel werden die Resultate dieser Messungen diskutiert, wobei wiederum nach den Parametern Pd-Schichtdicke, Temper-Temperatur, Zeitabhängigkeit und Art des Oxids gegliedert wurde. Wie schon in Kap.6.1-6.3 wird auch hier mit der Diskussion des natürlichen Oxids begonnen (Kap.8.1-8.3).

8.1 Struktur und Reaktivität in Abhängigkeit von der Pd-Schichtdicke

8.1.1 Resultate aus XPS-Studien

Bei der Abdeckung der SiO_2 - Unterlage durch Bedampfung mit Pd sinkt die Intensität der Photoemission aus dem Si-2p-Niveau, während diejenige aus dem Pd-$3d_{5/2}$ - Niveau steigt (Abb.31). Außerdem ergeben sich bei beiden Rumpfniveaus Energieverschiebungen. In Kap.2.1 wurden die verschiedenen Effekte vorgestellt, die zu solchen Energieverschiebungen in XPS-Spektren führen können, und die sich bei eng beieinanderliegenden Niveaus ggf. in einer Peakverbreiterung äußern. Damit sollen im Folgenden die Resultate diskutiert werden, und zwar zunächst für den Fall des Pd-$3d_{5/2}$ -Niveaus: Dieser Peak besitzt auf der Seite höherer BE eine unsymetrische Flanke, die bei kleinen Schichtdicken besonders ausgeprägt ist (siehe Abb.21). Als Ursache kommen gemäß Kap.2.1 eine extraatomare Relaxation oder eine chemische Verschiebung in Frage.

a.) Extraatomare Relaxation

Liegen die Palladiumatome nicht in einer geschlossenen metallischen Schicht, sondern als Inseln verschiedener Größe vor, so werden die Photoelektronen je nach Inselgröße verschieden große Beträge dieser Relaxationsenergie besitzen: Entfernt man ein Elektron aus einem Palladiumatom, welches sich in einem großen Cluster befindet, so steht eine große Anzahl von freien Leitungselektronen zur Verfügung, um das entstandene Loch abzuschirmen. Der Grad der Abschirmung hängt dabei von der Polarisierbarkeit der quasifreien Elektronen ab. Die entsprechende Relaxationsenergie ΔE_r^{ext} kann dem Photoelektron mitgegeben werden. Dadurch erniedrigt sich die gemessene BE. Stammt das Photoelektron dagegen aus einem sehr kleinen Cluster oder aus einem einzelnen Atom, so stehen wenige

oder gar keine freien Elektronen zur Abschirmung zur Verfügung, da die nähere Umgebung des ionisierten Atoms dann aus dem Isolator SiO_2 besteht. Man wird daher eine höhere Bindungsenergie messen. Dies wurde von Takasu et.al. /23/ auch tatsächlich beobachtet. Dabei wurden Sandwich-Präparate der Schichtfolge $C/SiO_2/Pd/C$ im TEM untersucht und gefunden, daß Pd auf SiO_2 in Inseln aufwächst, die mit zunehmender effektiver Schichtdicke größer werden. Auch bei einer Schichtdicke von 2 nm Pd waren im TEM-Bild noch Cluster zu erkennen. Parallel dazu spektroskopierten Takasu et.al. massive SiO_2/Pd-Substrate mit XPS in Abhängigkeit von der Schichtdicke Pd. Dabei stellten sie fest, daß mit zunehmender Schichtdicke sowohl Halbwertsbreite als auch BE des Pd-$3d_{5/2}$ - Niveaus kleiner wurden, was im Rahmen der oben dargelegten Theorie erwartet wird.

Analog dazu stellt man in Abb.21 bei steigender Pd-Schichtdicke eine Verschiebung zu niedrigerer BE (von 335,5 eV nach 335,0 eV) sowie eine Verkleinerung der Halbwertsbreite fest. Die besonders breite Verteilung bei kleinen Schichtdicken kann also durch das Vorliegen von Clustern verschiedener Größe erklärt werden.

b.) Chemische Verschiebung

Geht ein Teil der aufgedampften Pd-Atome eine Verbindung mit anderen Elementen ein, so erwartet man für diesen Teil eine chemische Verschiebung. Wie in Kap.5 ausgeführt, verschiebt sich die BE bei der Bildung des Palladiumsilizids Pd_2Si ebenfalls zu höheren Werten. In Abb.28 erkennt man, wie sich in der flachen Flanke bei höherer BE nach dem Tempern bei 400 K eine Schulter ausformt, die der Bildung von Pd_2Si zugeschrieben werden kann.

Die Anteile der beiden geschilderten Effekte für die Peakverschiebungen können zunächst nicht voneinander getrennt werden. Es gibt jedoch noch zwei weitere Anhaltspunkte zu deren Separation:

Bei sehr kleinen Schichtdicken wird ein sehr breites Pd-$3d_{5/2}$ - Niveau beobachtet. Läge ausschließlich Pd^{o} und Pd_2Si vor, so wären bei der gewählten Auflösung des Spektrometers zwei Peaks zu erwarten, wie das auch bei der Silizidbildung beobachtet wurde (vergl.Abb.28).
Bei großen Pd-Schichtdicken zeigt die Peakform den Verlauf, den Doniach und Sunjic /63/ für Photoemissionsspektren von Metallen angeben .
Daraus ergibt sich, daß Relaxationseffekte bei den gemessenen XPS-Spektren eine entscheidene Rolle spielen, wobei jedoch ein Beitrag von der chemischen Verschiebung nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Weiterhin kann auf Inselwachstum des aufgedampften Palladiums geschlossen werden.

Im darunterliegenden Oxid wurde nach dem Aufdampfen von Pd eine Verschiebung des Si-2p-Niveaus festgestellt, die mit steigender Schichtdicke größer wurde (Abb.22,32). Die Energiedifferenz ΔE(Si-2p) der Si-2p-Niveaus von reinem und oxidiertem Silizium war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen /4,64-69/. Hollinger und Himpsel /4/ schließen aus Untersuchungen der Anfangsstadien der Oxidation von reinen Siliziumoberflächen auf insgesamt vier verschiedene Oxidationszustände (Si^{+}, Si^{2+}, Si^{3+} und Si^{4+}), denen vier Werte von ΔE(Si-2p) entsprechen (0,9 eV; 1,9 eV; 2,6 eV und 3,4 eV). Dabei wird angenommen, daß die Siliziumatome an jeweils 1, 2, 3 oder 4 Sauerstoffatome gebunden sind. Wegen der größeren Elektronegativität EN (Pauling-Skala) von Sauerstoff (EN=3,44) gegenüber Silizium (EN=1,90) wird bei der Oxidation elektronische Ladung vom Silizium abgezogen, was sich in einer chemischen Verschiebung ΔE_{chem} des Si-2p-Niveaus in Richtung größerer Bindungsenergie von ungefähr 0,9 eV pro Sauerstoffatom bemerkbar macht.

Der Wert von $\Delta E(Si\text{-}2p)$ für SiO_2 wird übereinstimmend mit den hier vorgestellten Messungen mit 4,0 eV angegeben. Schmeißer et.al. /70/ fanden, daß auch für die benachbarten Elemente des Siliziums im Periodensystem Peakverschiebungen von 0,8 eV-1,0 eV pro Oxidationsstufe zu beobachten sind, wenn Sauerstoff als nächster Nachbar auftritt.

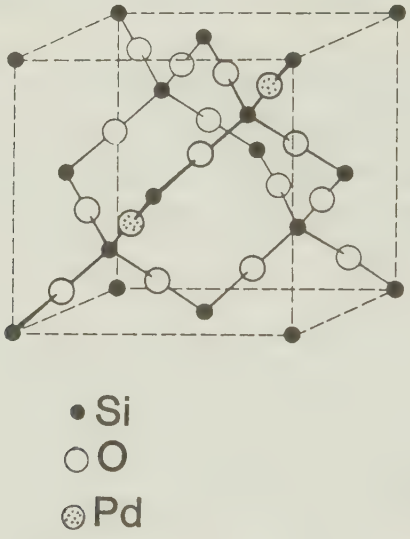


Abb.50 Modell des SiO_2 - Gitters (ß-Kristoballit) mit eingelagerten Palladiumatomen auf Sauerstoffplätzen

Die Verringerung von $\Delta E(Si\text{-}2p)$ um 0,9 eV nach dem Aufdampfen von 3,2 nm Pd bei 100 K kann also damit erklärt werden, daß die Siliziumatome in dem natürlichem Oxid im Mittel nicht mehr an vier, sondern nur noch an drei Sauerstoffatome gebunden sind. Die beobachtete breite Energieverteilung der Si-2p-Photoelektronen aus dem Oxid nach dem Aufdampfen resultiert aus dem Vorhandensein verschiedener Oxidationsstufen der Siliziumatome, deren Mittel bei Si^{3+} liegt. Zur Veranschaulichung möglicher geometrischer Modelle

ist in Abb.50 ein Modell des SiO_2 gezeigt, bei dem ein Siliziumatom an drei Sauerstoffatome sowie an ein Palladium-Atom gebundenist. Damit kann der beobachtete Shift von 0,9 eV erklärt werden: Aufgrund der großen Differenz der Elektronegativitäten von Si und O beträgt nach der Pauling'schen Skala die Ionizität der Si-O-Bindung 47% .Andererseits ist die Si-Pd-Bindung nahezu kovalent: Ihre Ionizität beträgt nur 2% (EN von Pd: 2,20) und entspricht daher in diesem einfachen Bild nahezu der Ladungsverteilung im reinen Silizium (Ionizität der Si-Si-Bindung: 0%). Dies erklärt den beobachteten Ladungstransfer.

Ein Aufbrechen der Si-O-Bindungen durch die Pd-Atome ist wegen der großen Bindungsstärke ($H_f^o(SiO_2)$ =-205 kcal/mol) unwahrscheinlich. Daher ist anzunehmen, daß die Pd-Atome Sauerstoff-Fehlstellen im amorphen, natürlichen Oxid besetzen. Ein Vergleich der Radien von Pd^o - und O^{2-} -Atomen zeigt, daß das Pd^o - Atom den Platz eines Sauerstoff-Atoms einnehmen kann. Die in Abb.50 gezeigte Modifikation des SiO_2 (ß-Kristoballit) wurde hier zur Vereinfachung gewählt, weil sie eine besonders einfache Einheitszelle besitzt. Das natürliche Oxid auf Si(111) ist nicht einkristallin, zeigt aber vergleichbare lokale Anordnung der Atome /71/.

Da vor dem Aufdampfen die Energiedifferenz ΔE(Si-2p) 4,0 eV betrug, müssen diese Fehlstellen bei gleicher chemischer Verschiebung am Siliziumatom vorher (wie das Sauerstoffion O^{2-} im idealen Gitter) zweifach negativ geladen sein. Solche Farbzentren wirken in einer großen Zahl von ionischen Substanzen. Die Art und Anzahl von Defekten in SiO_2 ist Gegenstand einer großen Anzahl von Untersuchungen. Seit den frühen Arbeiten von Weeks /72/ mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) wurden sowohl für Quartz /73,74/ als auch für polykristallines SiO_2 /43,75/ verschiedene Defekttypen erörtert. Wesentliche Parameter, welche Art und Anzahl der Defekte

beeinflussen, sind die Modifikation des Oxids (beim einkristallinen und beim polykristallinen SiO_2 von Bedeutung), die Reinheit (vor allem Wassergehalt), die Vorbehandlung (Heizen, Sputtern, Behandlung mit jeder Art von Strahlung), u.v.a.. Da einige dieser Parameter bei der Präparation von SiO_2 im UHV nicht kontrolliert werden können, soll das oben angeführte Modell nicht weiter verfeinert werden: Palladium diffundiert schon bei 100 K zu den bereits vorhandenen Defekten im SiO_2 . Aufgrund der kovalenten Si-Pd-Bindung findet ein Ladungstransfer in Richtung Silizium statt, der die beobachtete Verschiebung erklärt. Ein Vergleich mit der Arbeit von Schmeißer et.al. /76/ zeigt, daß dieses Modell auch bei anderen Präparationmethoden und Materialien eine Erklärung für die beobachteten Verschiebungen liefert.

8.1.2 Resultate aus den UPS-Studien

Da die Austrittsarbeit der Photoelektronen bei He-I-Anregung ungefähr der Dicke der natürlichen Oxidschicht entspricht ($d \approx 2$ nm), sind im UPS-Spektrum der reinen Si/SiO_2 -Probe lediglich Emissionen aus den O-2p-Bändern zu erkennen, während eine zusätzliche Emission aus dem Valenzband des unterliegenden Siliziums nicht zu beobachten war (Abb.23). Da SiO_2 ein Isolator ist, kommt es im UPS-Spektrum erst nach der Belegung mit metallischem Palladium zur Ausbildung einer Fermikante (d_{Pd} = 0,4nm, Abb.23). Mit steigender Pd-Schichtdicke steigt die Intensität der Emission aus dem Pd-4d-Valenzband, während diejenige aus den O-2p-Bändern aufgrund der Abdeckung der SiO_2 - Unterlage sinkt. Eine mögliche Ursache für die nach dem Aufdampfen beobachtete Verschiebung des gesamten UPS-Spektrums um 0,5 eV zu höherer BE wird in Abb.51 erklärt:
Im System Si/SiO_2 findet durch das dünne, natürliche Oxid ein Ladungstransfer zum Silizium statt, so daß dessen Bänder nach unten

verbogen werden (in Abb.51 links gezeigt). Im Oxid befinden sich daher positive Ladungen. Nach dem Aufdampfen von Palladium werden die Bänder durch Ladungstransfer in die gegengesetzte Richtung wieder geradegebogen, was zu einer Erhöhung des Vakuumniveaus und damit zu einer Erniedrigung der gemessenen BE führt (in Abb.51 rechts gezeigt). Nach dem Tempern, wenn das Palladium von der Oberfläche wegdiffundiert ist, beobachtet man folgerichtig den umgekehrten Effekt (vergl. Kap.8.2). Beachtenswert sind die geometrischen Dimensionen der in Abb.51 gezeigten Verhältnisse: Die Dicke der Oxidschicht d_{ox} beträgt ungefähr 2 nm, während die Weite der Bandverbiegung d_R mindestens in der Größeordnung der Debye-Länge L_D der Elektronen im Silizium liegt. Eine einfache Abschätzung /77/ für den hier vorliegenden Fall geringer Dotierung

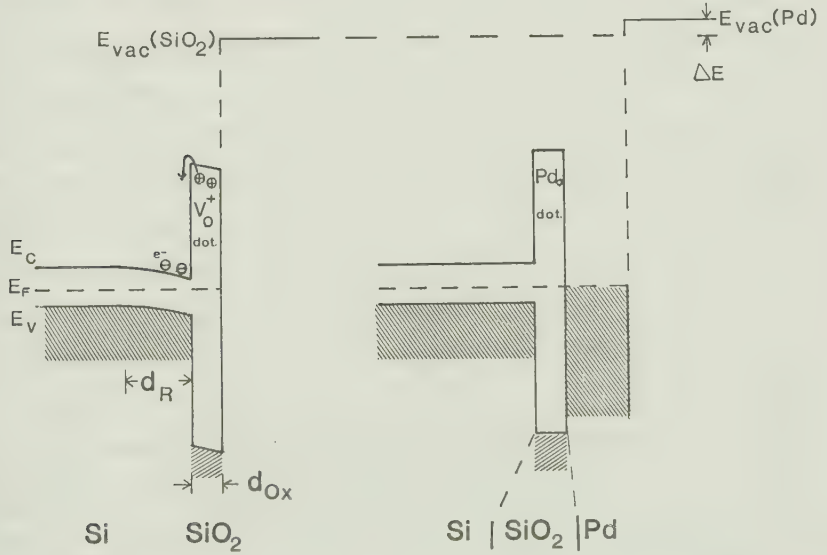


Abb.51 Bänderschema des Systems Si/SiO_2 (links) und des Systems $Si/SiO_2/Pd$ (rechts). Das Oxid ist vor dem Aufdampfen von Pd mit Sauerstofflücken V_O^+ "dotiert", die nach dem Aufdampfen von Pd besetzt werden. Für die Weite der Raumladungszone d_R und die Dicke des Oxids d_{ox} gilt: $d_R >> d_{ox}$

(Dotierungskonzentration $N_D = 10^{15}$ 1/cm^3) über

$$L_D = (2 \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon_{Si} \cdot k \cdot T/(N_D \cdot q^2))^{1/2}$$

ergibt $L_D = 0{,}2$ µm

Dabei ist

ε_o :Dielektrizitätskonstante im Vakuum

ε_{Si}:Dielektrizitätskonstante von Silizium

q: Elementarladung

8.1.3 Resultate aus HREELS-Studien

Bei dem in Abb.24 gezeigten HREEL-Spektrum wurden für die drei Fuchs-Kliewer-Phononen (FKP) die Werte 57 meV, 102 meV und 147 meV bestimmt. Ein Vergleich mit Daten aus der Infrarot-Spektroskopie /75/ an amorphem SiO_2 liefert eine gute Übereinstimmung. Ibach et.al. /43/ haben einen mit natürlichem Oxid bedeckten Si(100)-Wafer mit HREELS vermessen. Sie erhielten ein Spektrum, welches mit dem in Abb.24 gezeigten sowohl in der energetischen Lage als auch in der Intensität der Verlustpeaks weitgehend identisch ist. Bei einem Vergleich zwischen dem HREEL-Spektrum einer Si(111)-7*7-Oberfläche nach Angebot von 10^{-4} mbarsec O_2 (Abb.14) mit dem in Abb.24 gezeigten fällt auf, daß beim SiO_2 alle Peaks in Richtung höhere Energieverluste verschoben sind. Dieselbe Tendenz wurde von Ibach et.al./43/ bei den Anfangsstadien der Oxidation von Si(111) beobachtet: Höhere Dosen Sauerstoff (bei 700 K) ergaben größere Energieverluste. Den umgekehrten Weg beschritten Thiry et.al. /78/: Sie nahmen ein HREEL-Tiefenprofil einer oxidierten Si(100)-Probe auf und fanden dieselbe Abhängigkeit: Dünnere Oxidschichten ergaben niedrigere Energieverluste. Die Berechnung des Spektrums einer SiO_2 - Schicht auf Silizium mit Hilfe optischer Daten lieferte allerdings genau den gegenläufigen Trend: Kleinere Schichtdicken ergaben höhere Frequenzen. Eine Erklärung für diese Diskre-

panz steht noch aus. Trotzdem läßt sich offenbar ein Zusammenhang herstellen zwischen den makroskopischen dielektrischen Daten von SiO_2 und der mikroskopischen Betrachtungsweise einzelner Atomschwingungen adsorbierter Sauerstoffatome auf Silizium (siehe Kap.4.2) /43,78/.

Die im Vergleich zum elastischen Peak relativ große Breite der Verlustpeaks in Abb.24 kann durch das Vorhandensein verschiedener lokaler Bindungskonfigurationen im SiO_2 mit entsprechend unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen erklärt werden. Eine solche Verbreiterung der Verlustpeaks findet man stets bei nicht-einkristallinen Substraten, ebenso wie die bereits erwähnte geringe Intensität im elastischen Peak.

Die FKP des SiO_2 werden durch das Auftragen von Palladium auf die Oberfläche gedämpft (Abb.25). Die Abschirmung der Oberflächenphononen von GaAs durch dünne Silberfilme wurde von Dubois et.al. /37/ theoretisch beschrieben und in Kap.2.2.5 kurz erläutert. Es wurde eine kritische Filmdicke d_c des aufgetragenen Metalls definiert, bei der eine merkliche Dämpfung stattfindet. Setzt man in die Gleichung 2.4 entsprechende Parameter für SiO_2 ein, so erhält man:

$$d_c = 1/Q_c \cdot (\omega_{TO}/\omega_p)^2 \cdot (1+\varepsilon_o^B)$$
$$\approx 0{,}01\text{nm}$$

mit

$\varepsilon_o^B = 3{,}8$ statische Dielektrizitätskonstante von SiO_2

$\omega_p = 7$ eV Plasmafrequenz von Palladium

$\omega_{TO} = 147$ meV Frequenz des intensivsten Phonons

$Q_c = 10^6$ 1/cm vom Spekrometer maximal erfaßter Wellenvektor

Im Experiment war bei dieser Schichtdicke noch keinerlei Dämpfung der FKP des freien Oxids zu beobachten. Auch war keine Verbreite-

rung des elastischen Peaks oder ein erhöhter Untergrund im Verlustspektrum zu erkennen. Merkliche Veränderungen ergaben sich erst bei ungefähr 1 nm, also dem hundertfachen des oben angegebenen Wertes. Dies steht im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Metall-Isolator-Systemen /37,38/.

Wie in Kap.2.2.5 ausgeführt, kann ein System Metallfilm/Substrat beschrieben werden durch die Überlagerung der Moden des Substrats mit denen des isolierten Films. Bei der Abschirmung der FKP spielt das langwellige, niederfrequente Phonon der Leitungselektronen im Metallfilm eine entscheidene Rolle: Die Kopplung dieses Phonons mit den Moden des Substrats über einen weiten Bereich des Phasenraumes führt bei kleinen Schichtdicken des Metallfilms zu einer starken Verbreiterung des elastischen Peaks mit einer langsam abfallenden Energieverlustflanke sowie zur Dämpfung der FKP. Wächst das aufgedampfte Palladium nicht als geschlossene Schicht sondern in Clustern auf, so können die FKP des SiO_2 dann nicht mehr abgeschirmt werden, wenn die offenliegenden Bereiche des Substrats groß genug sind /37/ . Der typische Durchmesser einer solchen Stelle sei ΔR. Falls $\Delta R > 1/Q_c$ ist, so können sich an diesen Stellen SiO_2 - Moden ausbilden, die von den umliegenden Pd-Clustern nicht mehr abgeschirmt werden. Aus $Q_c = 10^6$ 1/cm folgt, daß ΔR in der Größenordnung 10 nm liegen muß.

Außerdem werden sich in den einzelnen Pd-Clustern keine langwelligen Phononen ausbilden, so daß es zu keiner Verbreiterung des elastischen Peaks mit entsprechendem Untergrundverhalten kommt. Die Ergebnisse der HREELS-Messungen in Abb.25 stimmen ausgezeichnet mit dieser Theorie überein. Es sei daran erinnert, daß beim System Pd_2Si/Si (Abb.20) eine extreme Verbreiterung des elastischen Peaks und ein sehr großer Untergrund im Energieverlustspektrum beobachtet wurde. Da Pd_2Si eine wesentlich höhere Leitfähigkeit besitzt

als SiO_2 , sind die beiden Fälle bzgl. der Verbreiterung des elastischen Peaks durchaus vergleichbar. Im Unterschied zu Pd auf SiO_2 wächst aber Pd_2Si auf Si(111) epitaktisch auf und bildet daher einen zusammenhängenden, gut leitenden dünnen Film, wodurch es zur Ausbildung des langwelligen Phonons kommen kann. Dies erklärt das unterschiedliche Verhalten der beiden Systeme.

Bei größeren Pd-Schichtdicken (d_{Pd}>1nm) tritt eine merkliche Abschirmung der FKP ein (Abb.25), ohne daß eine Verbreiterung des elastischen Peaks zu beobachten wäre, d.h. die Größe ΔR der noch freiliegenden Stellen SiO_2 nimmt ab. Bei großen Schichtdicken Pd ist gemäß der Theorie selbst bei geschlossenen Schichten nicht mit einer Verbreiterung des elastischen Peaks zu rechnen. Für das System GaAs/Ag berechneten Dubois et.al. /37/ diesen Wert numerisch zu etwa 1,7 nm. Für das System SiO_2/Pd kann die gleiche Größenordnung angenommen werden, so daß in diesem Fall bei keiner Schichtdicke eine Verbreiterung eintreten sollte. Dieses Verhalten zeigen die Ergebnisse in Abb.25.

Die aufgrund der XPS-Linienformen gemachte Annahme, daß Pd auf SiO_2 in Clustern aufwächst, wird demnach durch diese HREELS-Ergebnisse eindeutig bestätigt. Die Pd-Schichtdicke, die zu einer geschlossenen Schicht führt, kann mit dieser Methode allerdings nicht bestimmmt werden, da "Pinholes" mit Durchmesser $\Delta R<1/Q_c$ im HREELS-Spektrum nicht zu detektieren sind. Anton /22/ schloß aus AES, RHEED und SEM-Messungen am System Si/SiO_2/Pd, daß nach Aufdampfen von 3 nm Pd bei 300 K ein quasi-kontinuierlicher Film aufwächst, wobei allerdings nicht genau definiert ist, wie empfindlich die genannten Methoden zu Charakterisierung der Clusterbildung sind. Takasu et.al/23/ fanden beispielsweise in TEM-Aufnahmen des Sandwichsystems C/SiO_2/Pd/C auch bei einer Pd-Schichtdicke von 10 nm noch große Cluster.

8.2 Struktur und Reaktivität in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur

Photoelektronen aus dem Pd-$3d_{5/2}$ - Niveau, welche mit mit Mg-K_α-Strahlung angeregt wurden, besitzen eine Austrittstiefe, die alle drei Schichten des behandelten Systems erfaßt (vergl. Kap.6.3). Um ein Maß für die Palladiumkonzentration an der Oberfläche der Probe zu erhalten, wurde daher die sehr oberflächenempfindliche Methode HREELS angewendet. Angebot von CO ergibt die bekannte starke Adsorption von CO auf Pd /79/ , wogegen die Wechselwirkung zwischen CO und SiO_2 extrem schwach ist und zu keinen detektierbaren Schwingungsmoden führt. In Abb.26 erkennt man außer der Pd-C-Schwingung bei 41 meV und einem Rest des FKP bei 147 meV noch einen intensiven Doppelpeak (243 meV, 257 meV), der den C-O-Streckschwingungen am Pd zugeordnet wurde (Kap.6.2). Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, findet man bei nicht-einkristallinen Metall-Substraten bei unterschiedlichen Bindungskonfigurationen stets eine Verbreiterung der Verlustpeaks relativ zum elastischen Peak. In diesem Fall liegen offensichtlich für CO zwei verschiedene Adsorptionsplätze mit relativ weit auseinanderliegenden Schwingungsfrequenzen vor. Jede dieser beiden Frequenzen zeigt ihrerseits wieder die angesprochene Verbreiterung. IR-Messungen an Pd und anderen Übergangsmetallen zeigen, daß das CO-Molekül annähernd senkrecht mit dem C-Atom zum Metall gerichtet auf der Oberfläche steht. Die Frequenz der C-O-Streckschwingung hängt bei gegebener Unterlage davon ab, an wieviele Metallatome das Kohlenstoffatom gebunden ist. Für Pd-Einkristalle geben Bradshaw et.al /79/ die Bereiche 254 meV - 263 meV (Einfachbindung), 233 meV-240 meV (Doppelbindung) und 223 meV - 233 meV (Dreifachbindung) an

Danach ist in Abb.26 der Verlust bei 257 meV einer Einfachbindung und der Verlust bei 243 meV einer Zweifachbindung zuzuordnen. IR-Messungen von Eischens et.al./17/ sowie in einer neuen, umfangreichen Arbeit von Gelin et.al. /19/ zeigen, daß die C-O-Schwingungsfrequenzen beim System SiO_2/Pd ebenfalls innerhalb der oben genannten Bereiche liegen.

Nach dem Tempern bei 400 K sind im HREEL-Spektrum (Abb.34a) wieder die FKP zu beobachten. Daher müssen nach der in Kap.8.1.2 vorgestellten Theorie nun wieder metallfreie Stellen SiO_2 offenliegen, deren Durchmesser $\Delta R > 1/Q_c$ ist. Trotzdem befindet sich aber noch metallisches Palladium auf der Oberfläche, was durch erneute Adsorption von CO (diesmal bei 300 K) nachgewiesen wurde. Die Frequenz der C-O-Streckschwingung nahm dabei im Vergleich zur Adsorption bei 100 K ab. Diese Tendenz niedrigerer C-O-Schwingungsfrequenzen bei 300 K im Vergleich zu 100 K wurde auch von Gelin et.al./19/ beobachtet. Da im HREEL-Spektrum nach erneuter Tritration mit CO (Abb.34b) sowohl die FKP des SiO_2 als auch die Molekülschwingungen von adsorbiertem CO auf Pd registriert wurden, kann geschlossen werden, daß die oberste Schicht nun teilweise aus Palladium und teilweise aus SiO_2 besteht. Diese Pd-Clusterbildung wird abermals durch das bereits in Kap.8.1 verwendete Argument bestätigt, daß weder eine merkliche Verbreiterung des elastischen Peaks noch eine Erhöhung des Untergrunds zu beobachten war. Dubois et.al. /37/ haben aus ihren HREELS-Messungen am System GaAs/Ag ebenfalls auf eine Inselbildung geschlossen und diese durch Ergebnisse aus LEED-Messungen bestätigt gefunden.

Die nachfolgenden Temperzyklen, jeweils mit anschließender CO-Titration, ergaben mit wachsender Temperatur ein weiteres Ansteigen der Intensität der FKP sowie einen Abfall in der Intensität der C-O-Streckschwingung (Abb.35). Daraus folgt, daß die freiliegenden

Stellen auf dem SiO_2 größer und die Pd-Cluster kleiner werden. Ab 660 K ist kein Pd mehr auf der Oberfläche mehr nachzuweisen. Die Intensität der FKP erreicht allerdings nicht denjenigen Wert, der beim natürlichem Oxid vor dem Aufdampfen von Pd gemessen wurde. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß das unterliegende, elektrisch gut leitende Pd_2Si eine Abschirmung dieser Moden bewirkt.
Die Ergebnisse dieser HREELS-Messungen werden bestätigt durch die in Abb.33 gezeigten Resultate aus UPS-Messungen. Die mit wachsender Temperatur rasch sinkende Intensität der Photoemission an der Fermikante E_F belegt, daß die Zahl der Leitungselektronen in oberflächennahen Bereichen abnimmt, was wiederum ein Ausdruck für abnehmende Pd-Konzentration ist. Analog dazu nimmt die Intensität der Photoemission aus dem Pd-4d-Band ab und die aus den Sauerstoffbändern zu.
Auch im XPS-Spektrum wurde eine Intensitätsabnahme des Pd^O-Peaks und eine Intensitätszunahme des Si-2p-Niveaus registriert, wobei jedoch beachtet werden muß, daß diese Photoelektronen aus allen drei Schichten des Systems stammen (vergl. Kap.6.3). Andererseits liefert uns das XPS-Spektrum des Si-2p-Niveaus eine Information über die Pd-Konzentration im Oxid: Im rechten Teil der Abb.32 ist die Energiedifferenz ΔE(Si-2p) als Funktion der Temper-Temperatur aufgetragen. Bereits nach dem Aufwärmen von 100 K auf 300 K wird ein Teil der Verschiebung rückgängig gemacht, d.h. ein Teil der Pd-Atome, welche im Oxid auf Fehlstellen sitzen, verlassen diese bereits bei Raumtemperatur. Der anschließende steile Anstieg von ΔE(Si-2p) nach Tempern bei Temperaturen $T<450$ K zeigt, daß der allergrößte Teil der im Oxid befindlichen Pd-Atome bereits bei relativ niedrigen Temperaturen wieder herausdiffundiert. Da gleichzeitig die Pd-Konzentration auf dem Oxid abnimmt, bleibt als Deutung der Resultate nur noch die Möglichkeit, daß das Pd zur Grenz-

fläche Si/SiO_2 wandert. Dort bildet es mit elementarem Silizium das Palladiumsilizid Pd_2Si, welches ab einer Temperatur von 400 K im XPS-Spektrum des Pd-$3d_{5/2}$ -Niveaus nachgewiesen werden kann (Abb.28). Anton /22/ hat bereits mittels RHEED gezeigt, daß das Silizid im System $Si/SiO_2/Pd$ beim Tempern epitaktisch gebildet wird. Die geometrische Lage und Stöchiometrie dieser Schicht konnte allerdings mit der verwendeten Meßmethode (AES-Sputterprofile) nur relativ ungenau bestimmt werden.

Nach Tempern bei höheren Temperaturen bis 550 K ändert sich im XPS-Spektrum verhältnismäßig wenig. Im Verlauf der Emission aus dem $Pd(Pd_2Si)$-$3d_{5/2}$-Niveau als Funktion der Temperatur in Abb.31 ist zwischen 400 K und 550 K ein Plateau zu erkennen, welches man auch im Verlauf der Pd^o-Intensität in abgeschwächter Form wiederfindet. Auch die HREEL-Spektren, welche in Abb.35 ausgewertet wurden, zeigen in diesem Temperaturbereich wenig Veränderungen: die Intensität des Phonons bei 147 meV nimmt nicht weiter zu, während die Abnahme der Intensität der C-O-Streckschwingung deutlich kleiner ist.

Nach Tempern bei Temperaturen zwischen 400 und 550 K und nachfolgende Messung bei 300 K liegt also folgende Situation vor: Auf dem Oxid liegen Palladium-Cluster, im Oxid befinden sich nur noch sehr wenige Pd-Atome, unter dem Oxid hat sich eine dünne Schicht Pd_2Si gebildet. Wie die zeitabhängigen Messungen (Kap.6.5) belegen, läßt sich dieser Zustand auch durch lange Temperzeiten nicht wesentlich verändern, wenn die Temperatur unter 550 K bleibt. Darauf wird im nächsten Abschnitt (Kap.8.3) im Detail eingegangen.

Ab T>550 K nimmt die Emission aus dem $Pd(Pd_2Si)$-$3d_{5/2}$-Niveau erheblich zu und die Pd^o-Intensität entsprechend ab. Daraus folgt, daß in diesem Temperaturbereich Palladium von der Oberfläche durch das Oxid zur Grenzfläche SiO_2/(Si bzw. Pd_2Si) diffundiert. Dieser

Vorgang ist nach Tempern bei 720 K abgeschlossen: Die HREEL-Spektren belegen, daß sich kein metallisches Pd mehr auf der Oberfläche befindet. Auch im XPS-Spektrum ist keinerlei Emission aus metallischem Pd^0 zu entdecken (Abb.28). Das Pd-$3d_{5/2}$ - Spektrum des gebildeten Pd_2Si ist identisch mit dem Spektrum von epitaktischem Pd_2Si auf Si(111) (Abb.9).

Vergleicht man das Si-2p-Spektrum des oxidierten Si(111)-Einkristalls mit demjenigen des nun entstandenen Systems $Si/Pd_2Si/SiO_2$, so findet man keinen Unterschied. Soweit es sich mit den hier benützten Methoden nachweisen läßt, hat sich das Oxid durch die Diffusion des Palladiums nicht verändert.

Abweichende Ergebnisse wurden erzielt, wenn der oxidierte Kristall einer anderen Vorbehandlung im UHV unterzogen wurde (Kap.6.4). Das gesputterte Oxid zeigte deutlich mehr elektronische Zustände in der Bandlücke (Abb.36), woraus auf eine größere Zahl von Defekten geschlossen werden kann. Der größere Shift des Si-2p-Niveaus des Oxids bei kleinen Schichtdicken belegt, daß in das gesputterte Oxid beim Aufdampfen verhältnismäßig mehr Pd-Atome eindringen. Folgerichtig ist auch nach dem Tempern bei 420 K der Pd(Pd_2Si)-$3d_{5/2}$ - Peak größer als bei denjenigen Proben, welche nur durch Heizen präpariert wurden. Wie die XPS- und UPS-Spektren nach dem Aufwärmen auf 300 K zeigen, verläßt ein relativ größerer Teil der Pd-Atome das Oxid bereits bei 300 K (Abb.38). Das gesputterte Oxid ist also bei tiefen Temperaturen "durchlässiger". Neben den durch Sputtern erzeugten Volumendefekten mag dabei auch eine Rolle spielen, daß die Oberfläche durch das Sputtern wesentlich rauher und damit größer wird.

8.3 Zeitabhängigkeit der Pd-Diffusion

Im vorhergehenden Abschnitt wurde festgestellt, daß der Diffusionsprozeß des Palladiums zur Si/SiO_2 - Grenzfläche in zwei Stufen (für T < 550 K und für T > 550 K) abläuft. Die nach Tempern für T < 550 K gemessenen XPS-Spektren stimmen weitgehend mit denjenigen überein, die nach einem kurzen Flash von jeweils identisch präparierten Proben bei Temperaturen zwischen 450 K und 650 K gemessen wurden (Kap.6.5). Erst bei Temperaturen, bei denen die Zeit , die der Flash dauerte, in derselben Größenordnung wie die der nachfolgenden Temperschritte lag, war eine geringfügige Erhöhung des $Pd(Pd_2Si)\text{-}3d_{5/2}$ - Peaks gegenüber den anderen Spektren zu beobachten. Da sich dieser Zustand des Systems bei Temperaturen bis 550 K auch durch sehr lange Temperzeiten nicht verändert, muß angenommen werden, daß sich die anfängliche Diffusion des Pd während des ersten Flashs unterscheidet von dem langsameren, zeitabhängigen Vorgang bei T > 550 K (vergl.Abb.41).
Wie gezeigt, liegt auf der Oxidschicht nach dem Aufdampfen bei 100 K metallisches Palladium vor, wobei sich bei dieser Temperatur neben Clustern auch einzelne Atome auf der Oberfläche befinden. Beim Flash wandern diese einzelnen Palladiumatome als erste zur Si/SiO_2 - Grenzfläche, da für sie keine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß, um sie von einem Palladiumcluster zu lösen. Die Diffusion der einzelnen Palladiumatome in und durch das Oxid erfolgt also in sehr kurzen Zeiten (in der Größenordnung von Sekunden) und niedrigen Temperaturen (300 K - 400 K). Demzufolge kann ausgeschlossen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für die in Abb.41 betrachtete Abnahme des Pd^o - Signals bei Temperaturen T > 550 K diese Diffusion ist. Vielmehr kann man annehmen, daß dieser Faktor bestimmt wird durch die mittlere Zeit τ , welche

benötigt wird, um ein Pd-Atom bei einer Temperatur T aus einem Cluster herauszulösen. Ist dieser Prozeß mit einer Aktivierungsbarriere der Höhe E_a verbunden, so besitzt das Atom nur für einen Bruchteil $\exp(-E_a/kT)$ der Zeit τ_o genügend thermische Energie, um die Barriere zu überwinden:

$$\tau = \tau_o \cdot \exp(E_a/kT) \qquad 8.1$$

Dabei ist $\nu_o = 1/\tau_o$ die Zahl der Versuche pro Sekunde (Sprungfrequenz). Man erwartet, daß ν_o in derselben Größenordnung wie die Schwingungsfrequenz der Pd-Atome im Festkörper liegt. In dieser einfachen Theorie wird davon ausgegangen, daß die Aktivierungsenergie unabhängig von der Größe der Cluster ist.

Die aus den zeitabhängigen Messungen bestimmten Werte von τ sind in Abb.42 logarithmisch gegen 1/T aufgetragen. Das Ergebnis ist ein linearer Verlauf mit den daraus bestimmten Parametern

Aktivierungsenergie $E_a = 1{,}64$ eV

und $\tau_o = 9{,}9\ 10^{-13}$ sec

bzw. $\nu_o = 1{,}01\ 10^{12}$ Hz

ν_o liegt also tatsächlich in der erwarteten Größenordung.

Bei den hier betrachteten Temperaturen zwischen 550 K und 650 K ist die Zeit vernachlässigbar, die das aus einem Cluster herausgelöste Pd-Atom braucht, um durch das Oxid zu diffundieren, denn diese Zeit liegt bereits bei T < 550 K im Bereich von Sekunden. Auch die Silizidbildung hat auf den zeitlichen Verlauf des Vorgangs keinen Einfluß: Die Messungen an reinen Siliziumoberflächen, die mit Pd bedampft wurden, zeigen, daß auch bei 300 K große Schichtdicken Pd (d > 5 nm) benötigt werden, um die Stöchiometrie der entstehenden Silizidschicht zugunsten von Pd zu verschieben (vergl.Kap.5). Ausheilen bei niedrigen Temperaturen lieferte stets

Pd_2Si, während höhere Temperaturen sogar Segregation von Si an der Oberfläche zur Folge haben. Die entsprechenden in Kap.6 vorgestellten Messungen zeigen also, daß die Diffusion von Pd durch das Silizid zur Grenzfläche Si/Pd_2Si bzw. von Si zur Grenzfläche Pd/Pd_2Si schnell und bei niedrigen Temperaturen abläuft. Für das System $Si/SiO_2/Pd$ folgt daraus, daß bei den hier verwendeten Schichtdicken das unter dem Oxid liegende Silizium für Palladium thermodynamisch eine Senke darstellt.

Da sowohl die Diffusion als auch die Silizidbildung schnell ablaufen, muß die Gesamtkinetik der Umlagerung durch die Auflösungsgeschwindigkeit der Cluster bestimmt sein. Die Aktivierungsenergie E_a für die Auslösung eines Pd-Atoms von einem Clusters ist dann kleiner, wenn es von dem Cluster direkt in eine Sauerstofflücke des SiO_2 - Substrates springen kann. Da bei erhöhten Temperaturen die Beweglichkeit dieser Defekte ansteigt, sind energetisch günstige Situationen denkbar, bei denen diese Fehlstellen unter das Cluster wandern und dort ein Pd-Atom einlagern. Die schnelle Diffusion der Pd-Atome kann dann erklärt werden durch die Diffusion über Defekte im SiO_2 - Gitter.

In Abb.52 sind die wesentlichen Schritte des gesamten Transportvorgangs schematisch dargestellt. Nach dem Aufdampfen von Pd auf einen mit natürlichem Oxid bedeckten Si(111)-Einkristall (Abb.52a) bilden sich bei 100 K kleine und große Pd-Cluster auf der Oberfläche (Abb.52b). Außerdem befinden sich einzelne Pd-Atome auf und im Oxid. Bei einem Flash diffundieren bei $T \geq 400$ K die einzelnen Pd-Atome zur Grenzfläche SiO_2/Si und bilden dort Pd_2Si (Abb.52c). Bei Temperaturen $T \geq 550$ K lösen sich die Pd-Cluster auf, wobei atomares Pd durch das Oxid zur Grenzfläche diffundiert. Danach ergibt sich die Schichtfolge:

ungestörtes Oxid (SiO_2) / Palladiumsilizid (Pd_2Si) / Silizium

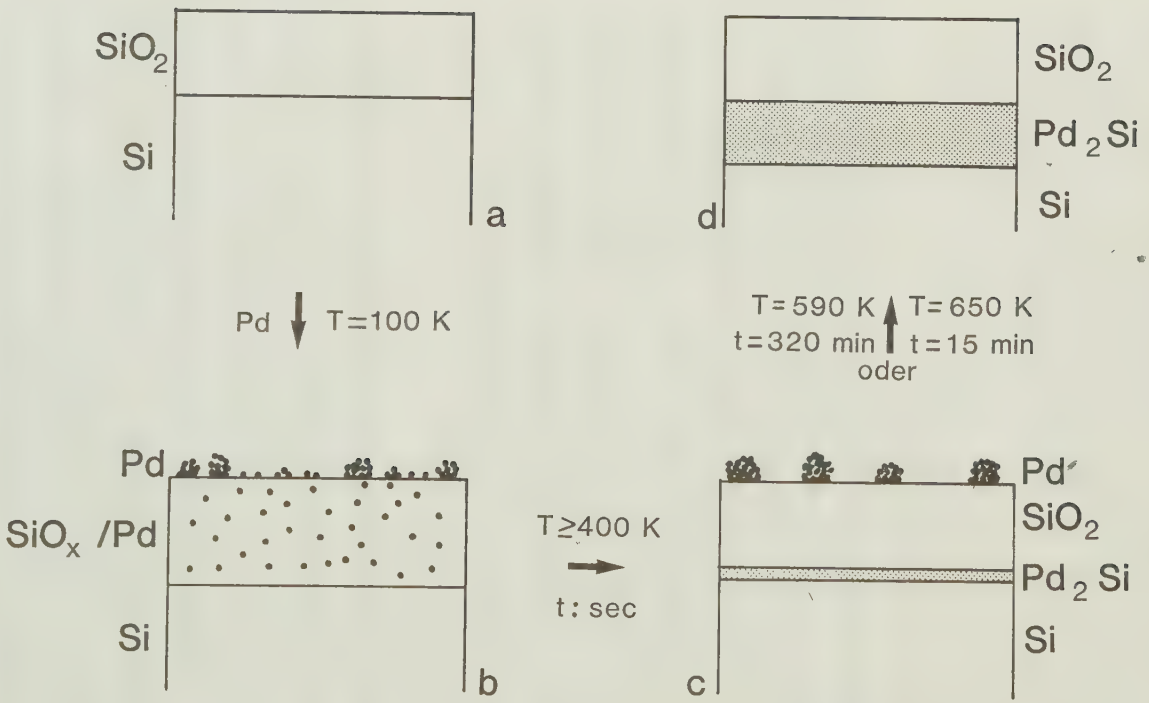


Abb.52 Schichtfolge (schematisch) eines oxidierten Si(111)-Einkristalls vor (a) und nach (b) dem Aufdampfen von Palladium bei 100 K, sowie nach einem Flash bei T≥400 (c) und nach Tempern bei T>550 K (d). Weitere Erklärungen siehe Text.

8.4 Vergleich mit dem System Si/Gateoxid/Pd

Die geringe Dicke der Oxidschicht war für das spektroskopische Erfassen der Diffusionsprozesse und der Silizidbildung am natürlichen Oxid von entscheidender Bedeutung. Einerseits konnten Photoelektronen aus allen drei Schichten detektiert werden, wodurch der Nachweis von SiO_x und Pd_2Si gelang. Andererseits war eine Aufladung der Probe bei der Elektronenauslösung durch Photoemission bzw. nach Elektronenbeschuß (HREELS) vernachlässigbar. Bei der Untersuchung des Systems Si/Gateoxid/Pd mit einer Oxiddicke von ca. 50 nm waren Aufladungen nicht zu vermeiden (Kap.7). Diese erschweren eine Auswertung der Bindungsenergien aus XPS-Spektren. Die Aufnahme von HREEL-Spektren war aufgrund von Aufladungen erst nach einer Bedeckung des Oxids mit ca 3 nm Pd möglich. Thiry et.al /78/ umgingen dieses Problem, indem sie das elektrische Potential der Probe durch ständigen Elektronenbeschuß aus einer zweiten Elektronenquelle stabilisierten. Dadurch wurden erstmals HREEL-Messungen an einkristallinen Quartzoberflächen SiO_2(0001) und dicken amorphen Oxidschichten (d=9,5 nm) auf Silizium möglich. Die Frequenzen der FKP der amorphen Oxidschicht (60 meV, 101 meV, 143 meV) stimmen gut mit denjenigen überein, die in der vorliegenden Arbeit am System Si/Gateoxid/3 nm Pd gemessen wurden (Abb.45). Thiry et.al. stellten außerdem fest, daß mit wachsender Oxiddicke die Intensität des Phonons bei 60 meV im Vergleich zu dem bei 143 meV zunahm. Dies ist auch in Abb.26 zu beobachten (vergl.Abb.24), wobei der niedrigste Energieverlust der dominierende ist. Die Ursache hierfür ist noch nicht geklärt. Die Intensitätsverhältnisse kehren sich nach dem Tempern wieder um (Abb.46). Zur Dämpfung der FKP war beim Gateoxid etwa die doppelte Schichtdicke Pd (7 nm) wie beim

natürlichen Oxid erforderlich, wenn bei 300 K aufgedampft wurde. Dies deutet auf ein im Vergleich zum natürlichen Oxid ausgeprägteres Clusterwachstum hin.

Beim Tempern des Systems Si/Gateoxid/7 nm Pd diffundiert Palladium in das Oxid, was durch Messungen mit XPS, UPS, und HREELS analog zu Kap.8.2 nachgewiesen wurde. Bei den Abb.47 gezeigten UPS-Spektren fällt auf, daß in der SE-Anstiegsflanke nach dem Tempern eine Stufe auftritt, die zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben ist. Dies deutet darauf hin (Kap.2.1), daß auf der Oberfläche Bereiche niedrigerer Austrittsarbeit vorliegen. Da die Austrittsarbeit von Pd mit ϕ =5,2 eV - 5,9 eV (abhängig von der Kristallorientierung /80/) größer ist als die von SiO_2 mit ϕ = 4,8 eV /81/ kann aus diesem Befund auf Inselbildung geschlossen werden. Eine detaillierte Untersuchung dieses Effekts wäre z.B. mit der von Wandelt /80/ eingeführten Methode PAX (Photoemission of Adsorbed Xenon species) möglich, was jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden konnte.

Bei der Abnahme des Pd^{o} - Signals im XPS (Abb.48) beobachtet man, daß die Linienform mit zunehmender Temperatur breiter wird, so daß das Spektrum nach Tempern bei 970 K demjenigen ähnelt, das nach Aufdampfen von kleinen Schichtdicken (Abb.9) gemessen wurde. Wie in Kap.8.1 kann dies wieder mit einer breiteren Größenverteilung der Cluster erklärt werden. Auch beim Gateoxid wird demnach eine Diffusion des Palladiums in das Oxid gefunden, die allerdings erst dann merklich einsetzt, wenn bei im Vergleich zum natürlichen Oxid um etwa 200 K höheren Temperaturen getempert wird (vergl. Abb.47,49). Das Gateoxid ist offensichtlich "dichter" als das natürliche Oxid. Wie weit das Pd in das Gateoxid diffundiert, kann durch die beschriebenen Experimente aufgrund der begrenzten Austrittstiefe d_o der Photoelektronen nicht quantitativ erfaßt wer-

den. Die Tatsache, daß sich auch nach dem Tempern bei sehr hohen Temperaturen in der Schicht der Dicke d_o noch Reste von Palladium befindet, mag daherrühren, daß die Eigendefekte von SiO_2 als Pd-Diffusionsplätze bei höheren Temperaturen ausgeheilt werden und dadurch eine Diffusion von Pd verhindert wird. Die Veränderungen bei höheren Temperaturen werden u.a durch die Aufladungen dokumentiert, die ab ca. 850 K im HREEL-Spektrum beobachtet wurden. Daraus kann geschlossen werden, daß sich nach dem Tempern kein metallisches Palladium mehr auf der Oberfläche befindet.

9. Zusammenfassung

1. Zum Testen der Spektrometer einer neu in Betrieb genommenen UHV-Anlage wurde zunächst die reine und die adsorbatbedeckte Si(111)-7*7-Oberfläche mit XPS, UPS, LEED und HREELS vermessen. Alle Meßergebnisse stimmen gut mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen anderer Autoren bzw. mit Ergebnissen entsprechender Modellrechnungen überein.

2. Durch Aufdampfen von metallischem Palladium auf die Si(111)-7*7-Oberfläche wurden dünne epitaktische Schichten von Pd_2Si hergestellt. Diese Oberfläche ist gegenüber Angebot von atomarem Wasserstoff H_{at}^* inert. Daher konnten nach Angebot von H_{at}^* aus der Gasphase bei 300 K keine Pd-H oder Si-H-Schwingungen im HREEL-Spektrum detektiert werden. Ein bisher nicht beobachtetes Verhalten wurde nach dem Tempern dieser Schicht bei Temperaturen oberhalb 500 K beobachtet. Dabei führt anschließendes Angebot von H_{at}^* bei 300 K zu charakteristischen Si-H-Schwingungen. Daraus läßt sich schließen, daß während des Temperns Silizium an die Oberfläche segregiert. Die Si-H-Schwingung kann in diesen Experimenten als atomare Sonde für elementares Silizium auf einer Pd_2Si-Oberfläche eingesetzt werden. Die unter diesen Bedingungen mit LEED beobachtete $3(\sqrt{3} * \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur läßt sich ebenfalls über eine dünne Siliziumschicht auf Pd_2Si erklären und bestätigt somit die HREELS-Ergebnisse.

3. Untersuchungen am System $Si/SiO_2/Pd$ mit XPS, UPS, und HREELS wurden an unterschiedlich präparierten SiO_2 - Oxiden durchgeführt. Dabei handelte es sich einerseits um an Luft gewachsenes,

natürliches Oxid und andererseits um Gateoxid, das mit den üblichen Prozeßschritten der Halbleitertechnologie hergestellt wurde.

Am System $Si/SiO_2/Pd$ mit natürlichem Oxid wurden folgende Ergebnisse gefunden:

a) Bereits bei 100 K diffundieren einzelne Pd-Atome in das Oxid und besetzen Sauerstoff-Fehlstellen des gestörten SiO_2 - Gitters.

b) Die Dämpfung der transversal-optischen Moden, d.h. der Fuchs-Kliewer-Phononen, des oxidierten Si(111)-Einkristalls im HREEL-Spektrum wurde in Abhängigkeit von der Belegung mit Palladium untersucht. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie zeigt, daß die zur Abschirmung der Fuchs-Kliewer-Phononen benötigte Schichtdicke des metallischen Palladiums um etwa den Faktor 100 größer ist als die theoretisch berechnete. Die ebenfalls theoretisch abgeschätzte Verbreiterung des elastischen Peaks einschließlich des Anstiegs des hohen Untergrunds im HREEL-Spektrum wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen am System Si/Pd_2Si nicht beobachtet. Daraus wird geschlossen, daß metallisches Palladium in Inseln auf dem SiO_2 aufwächst.

c) Der Bedeckungsgrad von Palladium auf SiO_2 wurde mit HREELS qualitativ abgeschätzt. Als Sonde für metallisches Palladium auf der Oberfläche konnte dazu die CO-Streckschwingung eingesetzt werden. Bei CO-Angebot aus der Gasphase tritt Chemisorption bei 300 K lediglich am Pd, nicht aber am SiO_2 auf, so daß Pd-Atome über deren selektive Wechselwikung mit CO nachgewiesen werden können.

d) Beim Tempern des Systems $Si/SiO_2/Pd$ diffundiert Palladium durch das Oxid und bildet an der Grenzfläche zum Silizium Palladiumsilizid Pd_2Si. Dabei werden abhängig von der Temperatur charakteristische Diffusionsvorgänge beobachtet.

Bei Temperaturen unter 550 K diffundieren die in und auf dem Oxid befindlichen isolierten Palladiumatome zur Si/SiO_2 - Grenzfläche und bilden dort eine dünne Pd_2Si-Schicht. Diese Diffusion erfolgt schon bei Temperaturen über 400 K relativ schnell, d.h. mit Zeitkonstanten in der Größenordnung von Sekunden. Bei Temperaturen über 550 K besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt darin, daß sich die metallischen Pd-Cluster an der SiO_2 - Oberfläche auflösen. Die dabei gebildeten Pd-Einzelatome diffundieren relativ schnell durch das Oxid und bilden weiteres Pd_2Si an der Grenzschicht zum Silizium. Nach Abschluß dieses Prozesses liegt ein System $Si/Pd_2Si/SiO_2$ vor. Der geschwindigkeitsbestimmende Zerfall der metallischen Pd-Cluster erfolgt mit einer charakteristischen Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 1,6 eV und einem präexponentiellen Faktor in der Größenordnung von 10^{-12} Hz. Letzterer entspricht der Maximalzahl der Versuche eines Palladiumatoms pro Sekunde, sich aus dem metallischen Cluster zu lösen und liegt in der Größenordnung von Atomschwingungsfrequenzen.

e) Die Palladiumdiffusion über die Eigendefekte im SiO_2 wird stark durch Anzahl und Art der SiO_2 - Defekte beeinflußt. Dementsprechend führt Sputtern von SiO_2 zu einer Erhöhung von Diffusionskoeffizienten aufgrund der Erzeugung zusätzlicher intrinsischer Defekte.

4. Am System Si/Gateoxid/Pd wurden vergleichende Messungen durchgeführt. In diesem relativ "dichten" Oxid erfolgen die beschriebenen Diffusionsprozesse bei Temperaturen, die etwa 200 K höher liegen als die entsprechenden am natürlichen Oxid. Dabei läßt sich nicht das gesamte Palladium einer 7 nm dicken Schicht auf der SiO_2 - Oberfläche durch Eindiffusion entfernen, da hier offensichtlich die Zahl der intrinsischen Fehlstellen nicht groß genug ist.

5. Das verwendete Verfahren zum Studium des Systems $Si/SiO_2/Pd$ ermöglicht eine zerstörungsfreie Schichtdickenanalyse und das Studium der Kinetik von Interdiffusionsprozessen. Allerdings ist dies nur bei relativ dünnen SiO_2 - Schichten möglich. Die entsprechenden Änderungen in den drei Schichten lassen sich dabei mit den verwendeten spektroskopischen Methoden als Funktion der Palladiumschichtdicke, der Temperatur und der Temperzeit kontinuierlich verfolgen.

10. Literaturverzeichnis

/1/ G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, and E.Weibel, Phys.Rev.Lett. 50 (1983) 120

/2/ H.Froitzheim, H.Ibach and S.Lehwald, Phys.Rev.Lett. 55A (1975) 247

/3/ F.J.Himpsel,Th.Fauster and G.Holliger, Surf.Sci. 132 (1983) 22

/4/ G.Hollinger and F.J.Himpsel, J.Vac.Sci.Technol. A1(2) (1983) 640

/5/ S.P.Murarka, "Silicides for VLSI Applications", Academic Press 1983

/6/ G.W.Rubloff, Surf.Sci. 132 (1983) 268

/7/ J.L Freeouf, G.W.Rubloff, P.S.Ho, and T.S.Kuan, Phys.Rev.Lett. 43 (1979) 1836

/8/ J.G.Clabes, Surf.Sci. 145 (1984) 87

/9/ P.S.Ho, P.E.Schmid, and H.Föll, Phys.Rev.Lett. 46 (1981) 782

/10/ I.Lundström, Sensors and Actuators 1 (1981) 403

/11/ I.Lundström, M.S.Shivaraman and C.Svensson, J.Appl.Phys. 46 (1975) 3876

/12/ L.G.Petersson,H.M.Dannetun, and I.Lundström, J.Vac.Sci.Technol. A2(2) (1984) 1032

/13/ L.G.Petersson, H.M.Dannetun, and I.Lundström, Surf.Sci. 163 (1985) 273

/14/ K.Dobos und B.Höfflinger, 9th European Solid State Dev.Res.Conf. München 1979

/15/ D.Krey, K,Dobos and G.Zimmer, Sensors and Actuators 3 (1982/83) 169

/16/ M.L.Poutsma, F.LElek,P.A.Ibarbia, A.P.Risch and J.A.Rabo, J.Catal. 52 (1978) 157

/17/ R.P.Eischens and W.A.Pliskin, Advan.Catalysis 10 (1958) 1

/18/ R.F.Hicks, Qi-Jie Yen, and A.T.Bell, J.Catal. 89 (1984) 498

/19/ P.Gelin, A.R.Siedle, and J.T.Yates,Jr., J.Phs.Chem. 88 (1984) 2978

/20/ A.M.Bradshaw and F.Hoffman, Surf.Sci. 52 (1975) 449

/21/ D.M.Scott, S.S.Lau, R.L.Pfeffer, R.A.Lux, J.Mikkelson, L.Wielunski and M.A.Nicolet, Thin Solid Films 104 (1983) 227

/22/ R.Anton, Thin Solid Films 120 (1984) 293

/23/ Y.Takasu, R.Unwin, B.Tesche, A.M.Bradshaw and M.Grunze, Surf.Sci. 77 (1978) 219

/24/ L.H.Dubois, P.K.Hansma and G.A.Somorjai, Applications of Surface Science 6 (1980) 173

/25/ G.Ertl und J.Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Second Edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985)

/26/ A.M.Bradshaw,L.S.Cederbaum und W.Doncke, "Structure and Bonding", vol.24, Springer Berlin, S.133

/27/ M.Henzler und W.Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner-Verlag, Stuttgart, im Druck

/28/ C.Nordling, Angew.Chemie. 4 (1972) 144

/29/ L.Pauling, "Die Natur der chemischen Bindung", 3.Auflage, Verlag Chemie 1962, S.74 ff

/30/ H.Ibach, Journal of Electron Spectroscopy and Rel.Phenom. 30 (1983) 237

/31/ H.Froitzheim in: "Electron Spectroscopy for Surface Analysis",ed. H.Ibach, Spinger-Verlag Berlin, New York (1977)

/32/ H.Ibach and D.L.Mills, "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations", Academic, New York (1982)

/33/ I.D.Jackson, "Classical Electrodynamics" , Second Edition, Wiley 1975

/34/ H.Ibach, Phys.Rev.Lett.24 (1970) 1416

/35/ H.Lüth, Surf.Sci.168 (1986) 773

/36/ R.Fuchs and K.L.Kliewer, Phys.Rev. 140 (1965) A 2076

/37/ L.H.Dubois, G.P.Schwartz, R.E.Camley and D.L.Mills, Phys.Rev.B 29 (1984) 3208

/38/ G.Rocker, Ph.D.Thesis, Montana State University (1985)

/39/ H.Froitzheim,U.Köhler and H.Lammering, Phys.Rev. B30 (1984) 5771

/40/ Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota

/41/ F.J.Himpsel, Appl.Phys. A38 (1985) 205

/42/ H.Froitzheim,U.Köhler and H.Lammering, Surf.Sci. 149 (1985) 537

/43/ H.Ibach, H.D.Bruchmann, and H.Wagner, Appl.Phys. A29 (1982) 113

/44/ A.J.Schell-Sorokin and J.E.Demuth, Surf.Sci. 157 (1985) 273

/45/ P.S.Ho,G.W.Rubloff.J.E.Lewis.V.L.Moruzzi and A.R.Williams, Phys.Rev. 22 (1980) 4784

/46/ P.J.Grunthaner,F.J.Grunthaner,A.Madhukar and J.W.Mayer, J.Vac.Sci.Technol. 19(3) (1981) 649

/47/ P.J.Grunthaner,F.J.Grunthaner and A.Madhukar, J.Vac.Sci.Technol. 20(3) (1982) 680

/48/ A.Cros,R.A.Pollak and K.N.Tu, Thin Solid Films 104 (1983) 221

/49/ C.Calandra,O.Bisi and G.Ottaviani,
Surf.Sci.Reports 4 (1985) 271

/50/ G.W.Rubloff,P.S.Ho,J.L.Freeouf and J.E.Lewis,
Phys.Rev. B23 (1981) 4183

/51/ R.Purtell,J.G.Clabes,G.W.Rubloff,P.S.Ho,B.Reihl
and F.J.Himpsel, J.Vac.Sci.Technol. 21(2) (1982) 615

/52/ L.Braicovich, Surf.Sci. 132 (1983) 315

/53/ O.Bisi and K.N.Tu, Phys.Rev.Lett. 52 (1984) 1633

/54/ W.D.Buckley and S.C.Moss,
Solid State Electronics 15 (1972) 1331

/55/ W.Krakow, Thin Solid Films 93 (1982) 109

/56/ J.Stöhr and R.Jaeger, J.Vac.Sci.Technol. 21(2) (1982) 619

/57/ K.Oura,S.Okada.Y.Kishiwaka and T.Hanawa,
Appl.Phys.Lett. 40(2) (1982) 138

/58/ S.Okada,K.Oura,T.Hanawa and K.Satoh,
Surf.Sci. 97 (1980) 88

/59/ B.N.J.Persson and J.E.Demuth, Phys.Rev. B30 (1984) 5968

/60/ B.N.J.Persson and J.E.Demuth, Phys.Rev. B31 (1985) 1856

/61/ J.E.Demuth and B.N.J.Persson,
J.Vac.Sci.Technol. B2(3) (1984) 384

/62/ J.E.Demuth and B.N.J.Persson,
Appl.Surf.Sci. 22/23 (1985) 415

/63/ S.Doniach and M.Sunjic, J.Phys. C3 (1970) 285

/64/ C.M.Garner, I.Lindau, C.Y.Su, P.Pianetta, and W.E.Spicer,
Phys.Rev. B19 (1979) 3944

/65/ C.Y.Su, P.R.Skeath, I.Lindau, and W.Spicer,
J.Vac.Sci.Technol. 18 (1981) 843

/66/ R.S.Bauer, J.C.McMenamin, R.Z.Bachrach, T.Gustafsson,
A.Bianconi, L.Johansson, and H.Petersen, in "Physics of
Semiconductors 1978", ed. by L.H.Wilson, London 1979,p.797

/67/ F.J.Grunthaner, P.J.Grunthaner, R.P.Vasquez, B.F.Lewis, J.Maserjian, and A.Madhukar, Phys.Rev.Lett. 43 (1979) 1683

/68/ G.Hollinger, Appl.Surf.Sci. 8 (1981) 318

/69/ G.Holliger in "The Physics of MOS Insulators", ed. G.Lucovsky, T.Pantelides und F.Galeener, Pergamon, New York (1980), S.87

/70/ D.Schmeißer,R.D.Schnell,A.Bogen,F.J.Himpsel,D.Rieger, G.Landgren,J.F.Morar, Surf.Sci. 172 (1986) 455

/71/ G.Hollinger, Dissertation Universität Lyon 1979, S.91

/72/ R.A.Weeks, J.Appl.Phys. 27 (1956) 1376

/73/ R.A.Weeks, Phys.Rev. 130 (1963) 570

/74/ F.J.Feigl, W.B.Fowler, K.L.Yip, Sol.State Commun. 14 (1974) 225

/75/ P.H.Gaskell, J.Non-Cristall.Solids 20 (1976) 153 und 171

/76/ M.Kunst, W.Jaegerman und D.Schmeißer, Appl.Phys. (im Druck)

/77/ W.Harth, "Halbleitertechnologie", B.G.Teubner Stuttgart (1981), S.97

/78/ P.A.Thiry, M.Liehr,L.L.Pireaux,R.Sporken,R.Caudano, J.Vigneron and A.A.Lucas, J.Vac.Sci:Technol. B3(4) (1985) 1118

/79/ A.M.Bradshaw,F.M.Hoffmann, Surf.Sci. 72 (1978) 513

/80/ K.Wandelt, J.E.Hulse, J.Chem.Phys. 80 (1984) 1340

/81/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Auflage 1959 Vol.15, S.400

Anhang I: Alphabetische Liste der verwendeten Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
BE	Bindungsenergie
ESR	Elektronenspinresonanz
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure (Röntgeninterferenzmessung)
FWHM	Full Width at Half Maximum
FKP	Fuchs-Kliewer-Phononen
HREELS	High-Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy (Hochaufgelöste Elektronenenergie-Verlustspektroskopie)
ISS	Ion Surface Scattering (Ionenstreuung an Oberflächen)
LEED	Low Energy Electron Diffraction (Beugung langsamer Elektronen)
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction (Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion)
SE	Sekundärelektronen
TEM	(hochaufgelöste) Transmissionselektronenmikroskopie
SMSI	Strong Metal-Suport Interactions
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UV-Photoelektronenspektroskopie)
VLSI	Very Large Scale Integration (Höchstintegration von Bauelementen)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)

Anhang II: Quantenmechanische Darstellung des Streuquerschnitts bei Dipolstreuung

Um den Streuquerschnitt zu bestimmen, wird nach Ibach und Mills /32/ ein 2-Schichtensystem betrachtet, welches aus einem halbunendlichen Substrat mit einer komplexen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_o(\omega)$ und einer dünnen Oberflächenschicht mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_s(\omega)$ besteht (siehe auch Kap.2.2.2). Wir betrachten die Streueffizienz S pro Raumwinkelelement $d\Omega(\hat{k}_s)$ pro Energieeinheit $d\hbar\omega$. Die Theorie liefert /32/

$$\frac{d^2S}{d\Omega(k_s)\,d\hbar\omega} = \frac{2|R_I|^2}{\pi^2 a_o k_I E_I \cos\Theta_I}\,(1 - 2\gamma_E)^{1/2}$$

$$\frac{((\gamma_E \sin\Theta_I - \gamma\cos\Theta_I\cos\varphi)^2 + \gamma^2\sin^2\varphi)^{1/2}}{(\gamma^2 + \gamma_E^2)^2}$$

$$(1 + n(\omega))\,\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{1 + \tilde{\varepsilon}(Q_\parallel,\omega)}\right)$$

Der Winkel zwischen dem Wellenvektor $\underline{k}^s$ und der Spiegelrichtung ist γ. φ mißt die azimutale Richtung. $|R_I|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude des in Spiegelrichtung reflektierten Strahls, normiert auf die einfallende Intensität.

Ferner ist

$$\tilde{\varepsilon}(Q_\parallel,\omega) = \varepsilon_s(\omega) \cdot \left(\frac{1 + \Delta(\omega)\exp(-2Q_\parallel d)}{1 - \Delta(\omega)\exp(-2Q_\parallel d)}\right)$$

mit $\Delta(\omega) = (\varepsilon_b(\omega) - \varepsilon_s(\omega))/(\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_b(\omega))$

und $n(\omega) = (\exp(\hbar\omega/k_BT) - 1)^{-1}$

a_o : Bohrradius

Diese Gleichung gilt für kleine Abweichungen von der Spiegelrichtung. Daher werden auch von den vier möglichen Streuprozessen nur zwei berücksichtigt: Verlust-Beugung und Beugung-Verlust. Der letzte Teil der Gleichung repräsentiert im wesentlichen die klassische Verlustfunktion.

Für den Grenzfall $Q_{\parallel} \cdot d \ll 1$, der bei $\vartheta \approx \vartheta_E$ in typischen Energieverlustmessungen von Adsorbatschichten gut erfüllt ist, läßt sich obiger Ausdruck in einen Volumen- und einen Oberflächenanteil aufspalten. Der Volumenanteil bleibt im Grenzfall $d \to 0$ erhalten und beschreibt die Streuung des Elektrons durch Schwankungen des elektrischen Feldes im Vakuum über dem Kristall, die durch Anregungen im Volumen hervorgerufen werden. Der Oberflächenanteil ist proportional zu d und beschreibt die Streuung durch elektrische Felder, die in der Oberflächenschicht entstehen.

L E B E N S L A U F

Name: Bernhard Schleich

9.4.1956	geboren in Heidenheim/BRD Staatsangehörigkeit: Österreich Vater: Fritz Schleich Mutter: Eva Schleich geb. Ziegler
1962-1966	Grundschule in Aalen
1966-1973	Gymnasium in Aalen
1973-1974	einjähriger Aufenthalt in Pacifica/California/USA im Rahmen eines Austauschprogramms Besuch der Highschool Abschluß mit dem Highschool-Diploma
1974-1976	Gymnasium in Tübingen
Mai 1976	Abitur
Oktober 1976	Beginn des Physikstudiums an der Universität Tübingen
Januar 1978	Vordiplom in Physik
Oktober 1981	Beginn der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Möllenstedt im Institut für Angewandte Physik Titel: Höhenmessungen unter Verwendung eines Elektronenspiegelmikroskops
November 1983	Diplom in Physik
	Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen
November 1983 bis Dezember 1986	Anfertigung der vorliegenden Dissertation über "Struktur und Reaktivität des Systems Pd/SiO_2: Vergleichende XPS-, UPS-, LEED-, und HREELS-Studien" unter Anleitung von Prof. Dr. W.Göpel im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Herrn Prof. Dr. W.Göpel danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.
Ferner bedanke ich mich bei Dr. E.Schwarz und Dr. D.Schmeißer für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. K.Dobos von der Universität Dortmund danke ich für die Bereitstellung von oxidierten Siliziumwafern.

Meine akademischen Lehrer waren:

M.Baumann, G.Dähn, H.-D.Ebert, A.Fäßler, K.-H.Gaukler, F.Gönnenwein, W.Göpel, K.-H.Herrmann, R.Hübener, C.Jönsson, E.Kasper, H.Krüger, F.Lenz, H.Lichte, G.Mack, G.Möllenstedt, R.Schief, R.Speidel, J.Strähle, H.Stumpf, F.Wahl, H.Wahl, K.Wildermuth

Druck und Verarbeitung: Dissertations Druck Darmstadt, Tel. 06151/21353